酸性染料による絹の染色に関する基礎的研究

平成２年３月

中嶋　哲生

目　　次

頁

第1章　緒　　論

1．酸性染料および他の染料による絹の染色の研究の現状 …… 1

2．本研究の目的およびその構成 …… 4

文　　献 …… 8

第2章　等温初期染色速度測定装置の試作とその測定条件に関する研究

第1節　等温初期染色速度測定装置の試作 …… 11

第2節　等温初期染色速度測定装置の測定条件 …… 19

2．1　緒　　言 …… 19

2．2　実　　験 …… 19

2．3　結果および考察 …… 20

2．3．1　染浴温度が初期染色速度におよぼす影響 …… 20

2．3．2　染浴ｐＨが初期染色速度におよぼす影響 …… 26

2．3．3　染浴濃度が初期染色速度におよぼす影響 …… 27

2．3．4　浴比が初期染色速度におよぼす影響 …… 29

2．3．5　染浴撹拌速度が初期染色速度におよぼす影響 …… 31

第3節　結　　言 …… 32

文　　献 …… 33

第3章　絹の酸性染料による染色に影響をおよぼす諸因子に関する研究

1．緒　　言 …… 35

2．実　　験 …… 35

3．結果および考察 …… 38

3．1　蚕品種の違いによる染色性の相違 …… 38

3．2　繭層部位による染色性の相違 …… 43

3．3　繰糸方法の違いによる染色性の相違 …… 47

3．4　ロート油および硫酸化リシノール酸が染色性におよぼす影響 …… 51

頁

3．5　弾性限界点以上に伸長された生糸の染色性 …… 58

3．6　各種精練剤による染色性の相違 …… 61

3．7　日光暴露絹糸の染色性 …… 65

4．結　　言 …… 69

文　　献 …… 70

第4章　絹に対する酸性染料の染色速度に影響をおよぼす染浴条件に関する研究

1．緒　　言 …… 73

2．実　　験 …… 73

3．結果および考察 …… 74

3．1　染浴ｐＨが初期染色速度におよぼす影響 …… 74

3．2　ｐＨ調節剤の違いが初期染色速度におよぼす影響 …… 75

3．3　無機塩の添加が初期染色速度におよぼす影響 …… 76

4．結　　言 …… 80

文　　献 …… 81

第5章　結　　論

1．本研究の概要 …… 82

2．本研究における成果 …… 84

3．今後の方向と課題 …… 87

第１章　緒　　論

本研究の対象とする絹は、家蚕により吐糸形成された繊維であり、繰糸された時点ではフィブロインたん白質のまわりをセリシンたん白質が覆った、いわゆる二元的構造を有しているが、一般に染色される際には、精練工程でセリシンたん白質の大部分は取り除かれフィブロインたん白質主体の状態となっている。このフィブロインたん白質は、無極性基を側鎖に有するグリシン・アラニン・バリン等のアミノ酸、セリン・チロシン・スレオニンの水酸基を側鎖に有するオキシアミノ酸、また、アミノ基を側鎖に有するアルギニン・リジンなどの塩基性アミノ酸やカルボキシル基を側鎖に有するグルタミン酸・アスパラギン酸の酸性アミノ酸より構成されている[1]。

したがって、絹繊維の染色はこれらフィブロインたん白分子中の水酸基・塩基性基・酸性基あるいは無極性基を主に利用して行われている[2]と考えられており、実用の染色においては、酸性染料が最も多く用いられているが、このほか直接染料・塩基性染料・１：２型含金属染料・バット染料・硫化染料・反応染料・天然染料などの多くの染料も使用目的に応じて使い分けられている[3]。

１．酸性染料および他の染料による絹の染色の研究の現状

絹の染着機構についての理論的な解明には、古くは、Knechtの染料陰イオンと絹繊維の陽荷電座席間の結合についての研究[4]、Gleysteen らのフィブロインに対する、 HClおよび KOH の結合に関する研究[5]、Kortschagin らの直接染料の吸着量を求めた研究[6]、菱山らのクロム媒染に関する一連の研究[7]などが見られ、最近では、Virnikらのジクロルトリアジン染料との反応に関する報告[8]、Bakkerらの触媒を使用した反応染料の研究[9]、加藤の塩酸の吸着[10]や酸性染料の吸着と拡散についての報告[11,12]、皆川の酸性染料[13]・反応染料[14]・天然染料[15]による染色性についての研究、三石らの直接染料の染着機構[16]や酸性染料の混合染色に関する研究[17~19]、加古らのスチレングラフト絹繊維に対する各種染料による染色性についての報告[20~25]、清水らの反応染料[26]・分散染料[27]の染着機構に関する研究、道明らの酸性染料による染着機構に関する研究[28~29]などが見られる。

これらの中で、加藤は、絹繊維に対する塩酸の吸着の説明には、ドナン説よりもギルバート－リディール説の方がより妥当であること、吸着等温線はラングミュア型に近いことを示し、その親和力は、−7.80kcal/mol(30℃) であることを報告[10]している。また、酸性染料の絹繊維への吸着は、染料によってラングミュア型の吸着式に従うものもあれば、ラングミュア型と分配型の吸着式を合成した式に適合するものもあることを示し、イオン結合の他に無極性ファンデルワールス力、あるいは可能性としては、水素結合・極性ファンデルワールス力などが総合した力となって絹繊維に対して働いているものと推定している[11]。また、数種の酸性染料の染料酸の絹繊維に対する吸着反応の熱力学パラメーターも示し、吸着の際のエンタルピー変化は負であって発熱的であり、エントロピー変化は正であると報告している[11]。皆川は、Acid Fast Yellow MR を用いて、脱アミノ化およびアセチル化処理した絹繊維を染色し、染浴のｐＨが染色性におよぼす影響を調べた結果、どちらの絹繊維も、強酸性領域の染浴で最も染着率が高く、中性からアルカリ性領域に近づくにつれて染着率が低下することから、繊維中のアミノ基以外にも染着に関与する多くの因子の存在することを指摘している[14]。また、三石らは、酸性染料の絹繊維への吸着は、ラングミュア型の吸着式に従い[17]、染料分子中のアルキル基が大きくなるに従い、吸着量が増すことから絹繊維に対する酸性染料の吸着には、静電気的引力に加えて無極性ファンデルワールス力が重要な役割を演じていることを報告している[17]。更に、二種の酸性染料による混合染色において、その染料の組み合わせによって、どちらの染料もラングミュア型の吸着をする場合と、ナイロンの酸性染料による混合染色の際に見られるのと同じブロッキング現象を示す場合とがあることを報告している[17]。また、n-アルキル硫酸ナトリウム共存下における酸性染料の吸着量は、染料単独のときよりも減少することを確認している[19]。道明らは、長鎖アルキル基を持つ酸性染料の絹繊維への吸着実験を行い、均染性酸性染料が、中性から弱アルカリ性では染着しないのに対し、長鎖アルキル基を持つ酸性染料は、それと同じｐＨ領域でもよく吸着することを認めている。また、長鎖アルキル基を持つ酸性染料の結合定数および親和力が大きいのは、無極性ファンデルワールス力の寄与によることを報告している[29]。

直接染料による絹繊維の染着機構については、古くは、Kortschagin らの報告があり、種々の直接染料を用いて絹繊維を染色し最大吸着量は柞蚕糸より小さいことを、また脱アミノ化した絹繊維の染料吸着量が低下することから、染料の吸着は絹繊維のアミノ基におこるものと推定している[6]。最近では次のような研究がある。すなわち、三石らは脱アミノ

化処理した絹繊維に対する均染性酸性染料の染着挙動と比較検討して、絹に対する直接染料の吸着は拡散型と考えることが妥当であると報告している[16]。また、加古らは、ベンゾパープリン４Ｂを用いて吸着実験を行い、低染浴濃度領域における対数プロットが直線に乗りにくいことから、フロインドリッヒ型の吸着式のみで説明することは困難であるとして、ラングミュア型の吸着式との二つが関係するとしている[21]。

反応染料による絹繊維の染着機構について、皆川は、クロルトリアジン系反応染料を用いて、フィブロインたん白質の等電点より酸性側の染色においては、フィブロイン分子中のアミノ基およびイミノ基に共有結合による染着が与えられるがその量は小さい。しかし、ｐＨ３以下の強酸性側ではアミド基に水素イオンの吸着が起こり、そこが新たな染着活性点となり反応染料の水溶性基との間にイオン結合による染着が同時に起こるため高い染着率となることを示している。また、等電点よりアルカリ性側の染色では、フィブロイン分子中の水酸基にエーテル結合による染着が考えられる[14]としている。清水は、スルファトエチルスルホン型反応染料C.I.Reactive Blue 19を用いて、この染料と絹繊維との反応には、絹繊維を構成するアミノ酸の内塩基性アミノ酸であるリジンとアルギニンが重要であることを見い出している。また、反応染料が絹繊維と反応するのに、プロトン化アミノ基への染料の吸着は必要でないこと、また、この反応染料と絹繊維との反応は染色工程中に生成するビニルスルホン型染料による求核付加反応であることを明らかにしている[26]。Bakkerらは、数種の反応染料を用いて、1,4-diazo-2,2,2-bicyclooctane を触媒として用いれば吸着量がかなり増加することを報告している[9]。他に、Virnikらはジクロルトリアジン染料と構成アミノ酸との反応を検討した結果、弱酸性の条件下では染料は加水分解とともにアミノ基およびイミノ基とも反応し、弱アルカリの条件下ではチロシンおよびセリンの水酸基とも反応することを認めている[8]。

塩基性染料による絹繊維の染着機構については、加古らの報告が見られるにすぎない。その中で、彼らは絹繊維に対する塩基性染料の吸着は、ラングミュアの吸着式で近似されると述べている。

分散染料による絹繊維の染着機構について、加古らは、合成繊維－分散染料系で見られるのと同様に分配型の吸着等温線を得ており、また、染色過程は発熱的であり染色温度の上昇に伴い、染着量は減少すると報告している[25]。Shimizu et al.は、羊毛－分散染料系で見られるのと同様に分配型の吸着等温線を示すものと、フロインドリッヒ型の吸着等温線を示すものとがあることを報告し、これらの分散染料の無機性／有機性値が小さいほど、

すなわち染料が疎水性であるほど絹繊維に対する親和力が高い傾向のあること、また、染料構造中のアルキル基は吸着において重要な役割をはたしているが、アルコール性水酸基は吸着に対して有用ではないことを認めている[27]。

2．本研究の目的およびその構成

以上の研究は、そのほとんどが、絹繊維と各種染料の染着機構を吸着等温線から得られる情報をもとに、熱力学的手法を用いて平衡論的に解明しようと試みられたものである。

一方、各種繊維の染色性の検討には、染色過程における両者の関係を動的に捉える速度論の立場からの方法もある。実際の染色では平衡に達するまで染色を続けるということはまれであり、平衡論的な検討同様、またはそれ以上に染色の初期過程における速度論的な検討が、染めむらの原因の一つとなる染料の均染性や浸透性と関連して、非常に重要であることを多くの研究者が認めている[30]。

しかし、絹繊維の場合、他の繊維に比べ比較的染色速度が速い[31]、染めむらの発生しやすいことが欠点の一つである[32]といわれておりながら、太さや断面形態が不均一で数学的取り扱いが困難[33]なことや、従来他の繊維の染色速度の研究で行われている30分、1時間のオーダーでの測定では、平衡論的な検討になるなどの理由からほとんど研究されておらず、わずかに、加藤がフィブロインテグスを用いて、酸性染料の浸透距離を顕微分光光度計で測定し、拡散係数と同じディメンジョン［$L^2\ T^{-1}$］を持つ浸透係数を導き、染色初期における染料分子の繊維内部への拡散・浸透の情報を得るのに有効な方法であることを報告しているにすぎない[34]。

従来、他繊維の染色速度を求める方法としては、一定時間毎に被染物を取り出し、吸着された染料を適当な溶剤で抽出しそれを比色定量したり、ミクロトームで繊維断面の切片を作製し直接的に透過率を測定し濃度分布を得る方法、逆に染浴を一定時間毎に取り出し残浴を比色定量することから吸着量を求める方法、また細長く切ったフィルムをガラス棒に巻きつけ染浴に入れ、一定時間染色後引き上げ巻きつけられたフィルムをほどき、各層の吸光度を測定して染着量を求める方法等が行われている[35]。しかし、これらの方法は連続的でなかったり、結果を得るまでに相当な時間を要したりする。

一般に染色の過程は以下の三つの段階に分けて考えることが出来ると言われている。

（1）　染料が染浴中を繊維表面に向かって拡散する.

（２）　染料が繊維の外表面に吸着される．

（３）　染料が繊維内を表面から中心に向かって拡散する．

これらのうちの第二の段階は、他の二つの拡散の段階より遙かに速く、これは瞬間現象とみなすことが出来ると考えられている。また第一の段階の拡散は第三の繊維中での拡散より遙かに速く、実際の染色速度を決定するのは第三の段階であって、染色全体の速さ、すなわち染浴から染料が取り去られる速さは繊維内部での拡散速度に支配されていると考えられている[36]。

そこで、本研究では染色全体の速度を直接かつ連続的に、リアルタイムで測定できる装置として、パーソナルコンピューターと連動させた可視分光光度計にミクロフローセルを取り付け、染色開始と同時に刻々と濃度変化する染液を定流量ポンプを用いて循環させ、染浴濃度を連続比色測定することにより、絹繊維への酸性染料の吸着量を求めるタイプのものと、上記分光光度計に電子冷熱式恒温セルホールダーを取り付け、一般的な光路長10㎜の角吸収セル内で染色を行い、染色開始から連続的に染浴濃度を比色し、同様に絹繊維への酸性染料の吸着量を求め、染料の均染性や浸透性と関連する等温初期染色速度を測定する二つのタイプのものを試作し、それら装置の測定条件の検討を行うこととした。また、これら二つの装置と、広く染色性の研究に使用される均染型の酸性染料とを用い、各製造工程における処理条件を変化させた絹繊維の初期における染料吸着量の測定および染浴条件を変化させての絹繊維の初期における染料吸着量の測定を試みた[37,38]。

本研究は全５章より構成されている。

第１章は緒論であり、酸性染料と他の染料による絹繊維の染色の研究の現状と本研究の目的およびその概要を述べる。

第２章においては、二つのタイプの等温初期染色速度測定装置の試作とその測定条件に関する研究であり、第１節ではまず試作染色速度測定装置（Ａ，Ｂ型）の構造および各装置の特徴を記し、続いて第２節では、各装置での種々の測定条件、すなわち染浴の温度・ｐＨ・濃度・浴比・撹拌速度の違いが初期染色速度におよぼす影響について検討する。

第３章では、養蚕から始まる絹繊維製品製造工程のうち、養蚕・製糸・製織・精練・精練後の各工程で処理条件の異なる試料を作製し、各試料について、均染型の酸性染料 C.I. Acid Orange 7（略号 ＯＲⅡ）の等温初期染色速度を、前章において検討を加えた装置を用いて測定する。また常法による等温吸着平衡の測定も行い、それぞれから得られた結果を合わせて比較考察する。

すなわち、まず、蚕品種の違い、繭層部位の違いおよび繰糸方法の違いによる、絹繊維の染料吸着量について検討を加える。次いで、揚返し油剤や下漬剤として古来より広く用いられてきているロート油による、絹繊維のＯＲⅡ吸着量を測定および検討する。また、このロート油中の如何なる成分が、主に影響しているのかを知るために、ロート油の原料であるヒマシ油の主成分、リシノール酸の硫酸化物に浸漬した絹繊維のＯＲⅡの吸着量についても検討する。また、撚糸時や製織時に絹繊維にかかる張力を想定し、万能引張試験機を用いて伸長した絹繊維の、ＯＲⅡの吸着量測定を行う。更に、精練剤の違いが染料吸着量におよぼす影響を検討するため、４種類の異なった精練剤およびわせ藁灰汁を用いて精練を行い、得られた絹繊維のＯＲⅡ吸着量について検討を加える。また、太陽光に曝された絹繊維の染料吸着量も測定する。

第４章においては、第２章において検討を加えた染色速度の測定装置を用いて、染浴のｐＨの違いやｐＨ調節剤の種類、および無機塩の染浴への添加等の染浴条件の違いが、染色の初期における染料の吸着速度におよぼす影響を検討する。

第５章は結論であり、本研究の概要、本研究における成果、および今後の課題について述べる。

本論文中、研究報文として学会誌等に発表したものは次のとおりである。

１．蚕品種による酸性染料の染色性の相違

中嶋哲生、清水慶昭、四方正義、木村光雄，日本蚕糸学雑誌，５６，422 (1987)

（第２章・第３章）

２．精練剤が酸性染料の吸着速度に及ぼす影響

中嶋哲生、清水慶昭、四方正義、木村光雄，日本蚕糸学雑誌，５６，522 (1987)

（第２章・第３章）

３．ミクロフローセルを用いた初期染色速度の測定に影響を及ぼす諸条件について，

中嶋哲生、奥田　勇、清水慶昭、四方正義、木村光雄，光華女子短期大学研究紀要，２５，25 (1987)

（第２章・第４章）

４．日光暴露絹糸の染色性

中嶋哲生、清水慶昭、四方正義、木村光雄，日本蚕糸学雑誌，57，49 (1988)

（第３章）

５．絹の酸性染料による染色性の繭層部位間の相違

中嶋哲生、清水慶昭、四方正義、木村光雄，日本蚕糸学雑誌，57，114 (1988)

（第３章）

６．座繰繰糸及び多条繰糸された絹糸の酸性染料による染色性

中嶋哲生、清水慶昭、四方正義、木村光雄，日本蚕糸学雑誌，57，129 (1988)

（第３章）

７．弾性限界点以上に伸長された生糸の染色性

中嶋哲生、清水慶昭、四方正義、木村光雄，日本蚕糸学雑誌，57，196 (1988)

（第３章）

８．吸収セル内での初期染色速度の測定に影響を及ぼす２～３の染浴条件，

中嶋哲生、奥田　勇、清水慶昭、四方正義、木村光雄，光華女子短期大学研究紀要，26，11 (1988)

（第２章・第４章）

９．Influence of Turkey Red Oil on the Dyeing Properties of Silk with Acid Dye

Tetsuo Nakajima、Yoshiaki Shimizu、Masayoshi Shikata and Mitsuo Kimura, The Journal of Sericultural Science of Japan, 58, 20 (1989)

（第３章）

１０．硫酸化リシノール酸が絹の染色性に及ぼす影響

中嶋哲生、清水慶昭、四方正義、木村光雄，日本蚕糸学雑誌，58，175 (1989)

（第３章）

１１．酸性染料による絹の染色に及ぼすｐＨ調節剤の影響

中嶋哲生、清水慶昭、木村光雄，日本蚕糸学雑誌，58，216 (1989)

（第４章）

１２．絹に対する均染型酸性染料による染色速度に及ぼす酢酸ナトリウムの影響

中嶋哲生、清水慶昭、四方正義、木村光雄、皆川　基，日本蚕糸学雑誌，(印刷中)

（第２章・第４章）

文　　献

1) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究社（大阪），p.58（1981）

2) 三石　賢，加藤　弘；続絹糸の構造（北條舒正編），信大繊維学部（長野），p.549 (1980)

3) 皆川　基；絹の染色，染色工業，Vol.33，No.7，2（1985）

4) Knecht E. ；Ber.,37，348（1904）

5) Gleysten L.F.,Harris M. ；Tetile Rec.,182A，335（1940）

6) Kortchagin M.W.,Pigusowa Je.A.,Ssemetschkina A.W. ；Seide,10，20（1940）

7) 菱山衡平，関戸　実，内藤慶治；繊維工学誌，8，p.571（1942）

8) Virinik A.D.,Tschuekalin M.A. ；Tech.Textil Indus.,USSR,6,112（1969）

9) Bakker P.G.H.,Johnson A.,J.Soc.Dyers Col.,89,203（1973）

10) 加藤　弘；絹による塩酸の吸着，繊学誌，31，T-168（1975）

11) 加藤　弘；絹に対する酸性染料の親和力，繊学誌，31，T-232（1975）

12) 加藤　弘；絹に対する酸性染料の拡散，繊学誌，34，T-323（1978）

13) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究社（大阪），p.107（1981）

14) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究社（大阪），p.137（1981）

15) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究社（大阪），p.158（1981）

16) 三石　賢，石渡　勉，丸山尚夫，堀川喜美子；絹糸の直接染料による染色，日蚕雑，50，366（1981）

17) 三石　賢，八木敏之，石渡　勉；絹糸の酸性染料による混合染色の平衡論的検討，日蚕雑，55，314（1986）

18) 三石　賢，八木敏之，石渡　勉；絹糸の酸性染料による混合染色の速度論的検討，日蚕雑，56，457（1987）

19) 三石　賢，八木敏之，石渡　勉；絹糸の酸性染色におけるn-アルキル硫酸ナトリウムの作用，日蚕雑，57，68（1988）

20) 加古　武，片山　明，黒木宣彦；スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究－Ⅰ．分散染料に対する染色性－，日蚕雑，46，103（1977）

21) 加古　武，片山　明，黒木宣彦；スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究－Ⅱ．直接染料に対する染色性－，日蚕雑，46，108（1977）

22）加古　武，片山　明，黒木宣彦；スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究－Ⅲ．酸性染料に対する染色性－，日蚕雑，47，166（1978）

23）加古　武，片山　明，黒木宣彦；スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究－Ⅳ．分散染料および酸性染料の染色速度－，日蚕雑，47，472（1978）

24）加古　武，片山　明，黒木宣彦；スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究－Ⅴ．塩基性染料に対する染色性－，日蚕雑，48，291（1979）

25）加古　武，片山　明，黒木宣彦；スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究－Ⅶ．分散染料に対する高グラフト率絹繊維の染色性－，日蚕雑，48，355（1979）

26）清水慶昭：C.I.Reactive Blue 19と絹の反応，繊学誌，31，T-180（1975）

27）Yoshiaki Shimizu,Tetsuo Nakajima and Mitsuo Kimura;Dyeing of Silk with Disperse Azo Dyes,J.Sericult.Sci.Japan,58，106（1989）

28）道明美保子，大久保球子，清水慶昭，木村光雄；酸性染料による絹の染色に及ぼす尿素の影響，日蚕雑，54，143（1985）

29）道明美保子，清水慶昭，木村光雄；長鎖アルキル基を有する酸性染料の絹に対する染着，日蚕雑，56，116（1987）

30）例えば，

高島直一，生源寺治雄，根本嘉郎訳；染色の物理化学（T.Vickerstaff 著），丸善（東京），p.112（1961）

浦畑俊博；染色実験装置（速度），染色工業，12，223（1964）

黒木宣彦；染色理論化学，槇書店（東京），p.103（1966）

関戸　実，森田全三；高分子工学講座　12　化学繊維の染色と加工（高分子学会編），地人書館（東京），p.124（1966）

清水　融；新染色加工講座　4　染色・堅ろう性の理論（日本学術振興会染色加工第120 委員会編），共立出版（東京），p.141（1972）

矢部章彦，林　雅子；染色概説，光生館（東京），p.66（1973）

浅見博三；染色の科学（近藤一夫監修），建帛社（東京），p.85（1980）

三石　賢，加藤　弘；続絹糸の構造（北條舒生編），信大繊維学部（長野），p.571（1980）

麓　泉；光ファイバーによる染浴の直接測色，繊学誌，39，T-260（1982）

など

31）加古　武，片山　明，黒木宣彦；スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究－Ⅳ．分散染料および酸性染料の染色速度－，日蚕雑，47，472（1978）

32）皆川　基；絹の染色，染色工業，33，2（1985）

33）加藤　弘；絹繊維の加工技術とその応用，繊維研究社（東京），p.78（1987）

34）加藤　弘：絹に対する酸性染料の拡散，繊学誌，34，T-323（1978）

35）関戸　実，森田全三；高分子工学講座　12　化学繊維の染色と加工（高分子学会編），地人書館（東京），p.131（1966）

36）関戸　実，森田全三；高分子工学講座　12　化学繊維の染色と加工（高分子学会編），地人書館（東京），p.125（1966）

37）中嶋哲生，奥田　勇，清水慶昭，四方正義，木村光雄；ミクロフローセルを用いた初期染色速度の測定に影響を及ぼす諸条件について，光華女短大研究紀要，25，25（1987）

38）中嶋哲生，奥田　勇，清水慶昭，四方正義，木村光雄；吸収セル内での初期染色速度の測定に影響を及ぼす２～３の染浴条件，光華女短大研究紀要，26，11（1988）

第２章　等温初期染色速度測定装置の試作とその測定条件に関する研究

第１節　等温初期染色速度測定装置の試作

１．１　緒　　言

染色の中期までの過程において、繊維内での染料分子の拡散の様子を詳しく解析するため必要不可欠である[1]にも拘らず、今まで絹繊維ではほとんど行われていなかった、時間変化に対応する染浴の濃度変化の測定を行うため、二つのタイプの初期染色速度測定装置を試作した。

１．２　ミクロフローセルを用いた等温初期染色速度測定装置[2]（Ａ型）の試作

１．２．１　染色速度測定装置

試作した染色速度測定装置と流路系を第２－１図に示した。染色槽は内径９cmの平底四ツ口セパラブルフラスコで、この中に染液を入れ撹拌モーターによって一定速度で撹拌させる。この染色槽は恒温水槽内で規定温度に保たれるようになっている。染液は定流量ポンプで分光光度計に取り付けられたミクロフローセルに導かれ、また元の染色槽に戻される。試料投入と同時に起こる染浴の濃度変化を、連続的にアナログデータとして自記記録するとともにパーソナルコンピューターに記憶出来る。このシステム中の付属器具としては、以下のものを使用した。

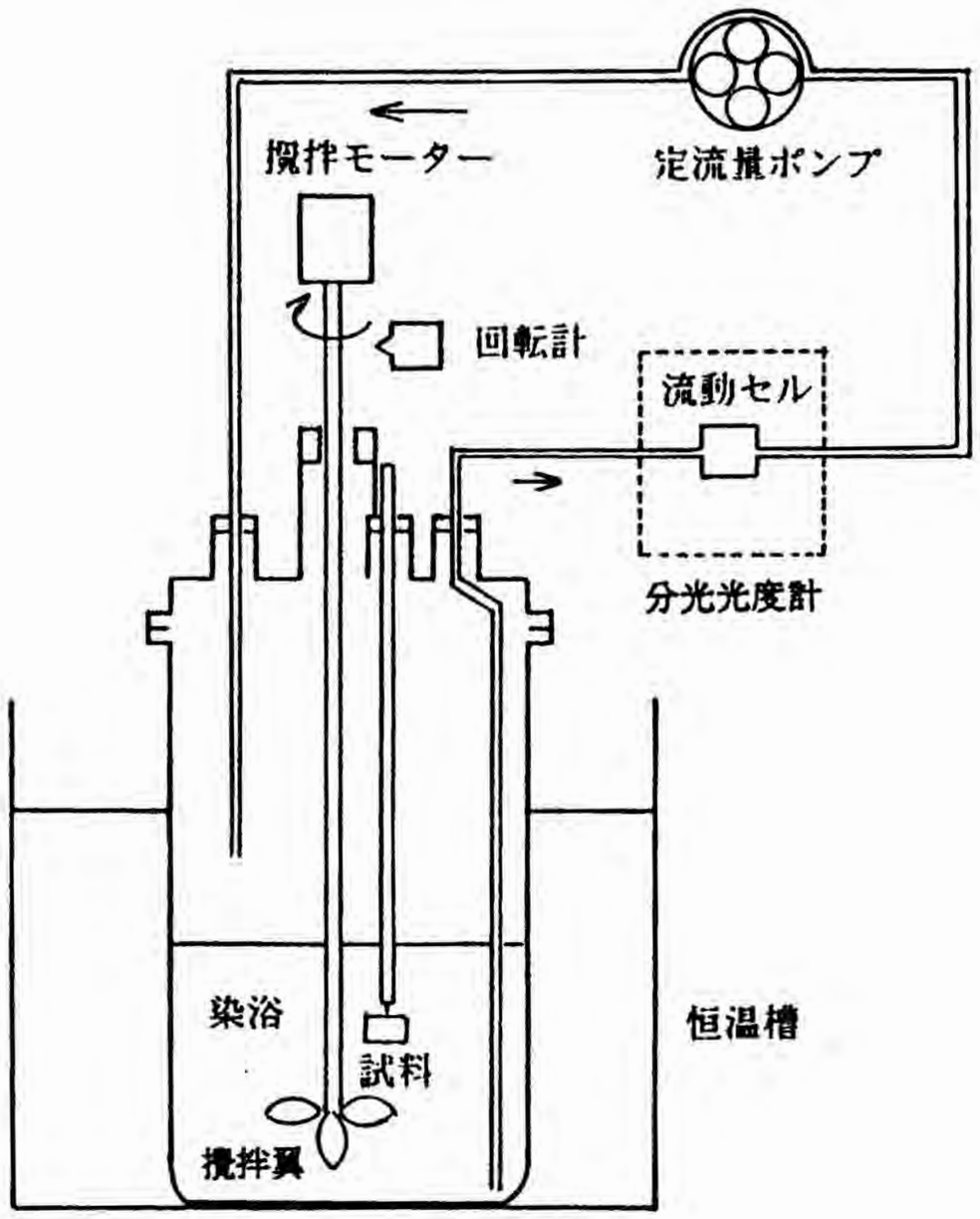
撹拌モーター：ヤマト科学KK製ラボスターラー（ＬＲ－４１Ｄ）

撹拌翼：ヤマト科学KK製ステンレス４枚羽根翼（翼径４０mm）をセパラブルフラスコの底面より 2.5cmの位置で回転させた。予備実験より、この翼を用いた場合 600mlの染浴の濃度変化をほぼ瞬時に均一化するのに要する最低の回転数は200rpmであった。

回転計：KKテラオカ製非接触式スペースデジタル回転計（ＳＤ－５００）

定流量ポンプ：東京理化器械KK製ＭＰ-3型に内径１mmのシリコンチューブを掛け、染浴

からフローセルまでの流液時間が丁度10秒になるよう送液量を調整した（3.65ml/min）。こうすることにより、送液遅れから生じる測定染浴の濃度変化の時間遅れを補正しやすくした。



第２－１図　ミクロフローセルを用いた等温初期染色速度測定装置（Ａ型）概略図

１．２．２　吸光度測定装置

吸光度測定装置の信号処理系統図を第２－２図に示した。

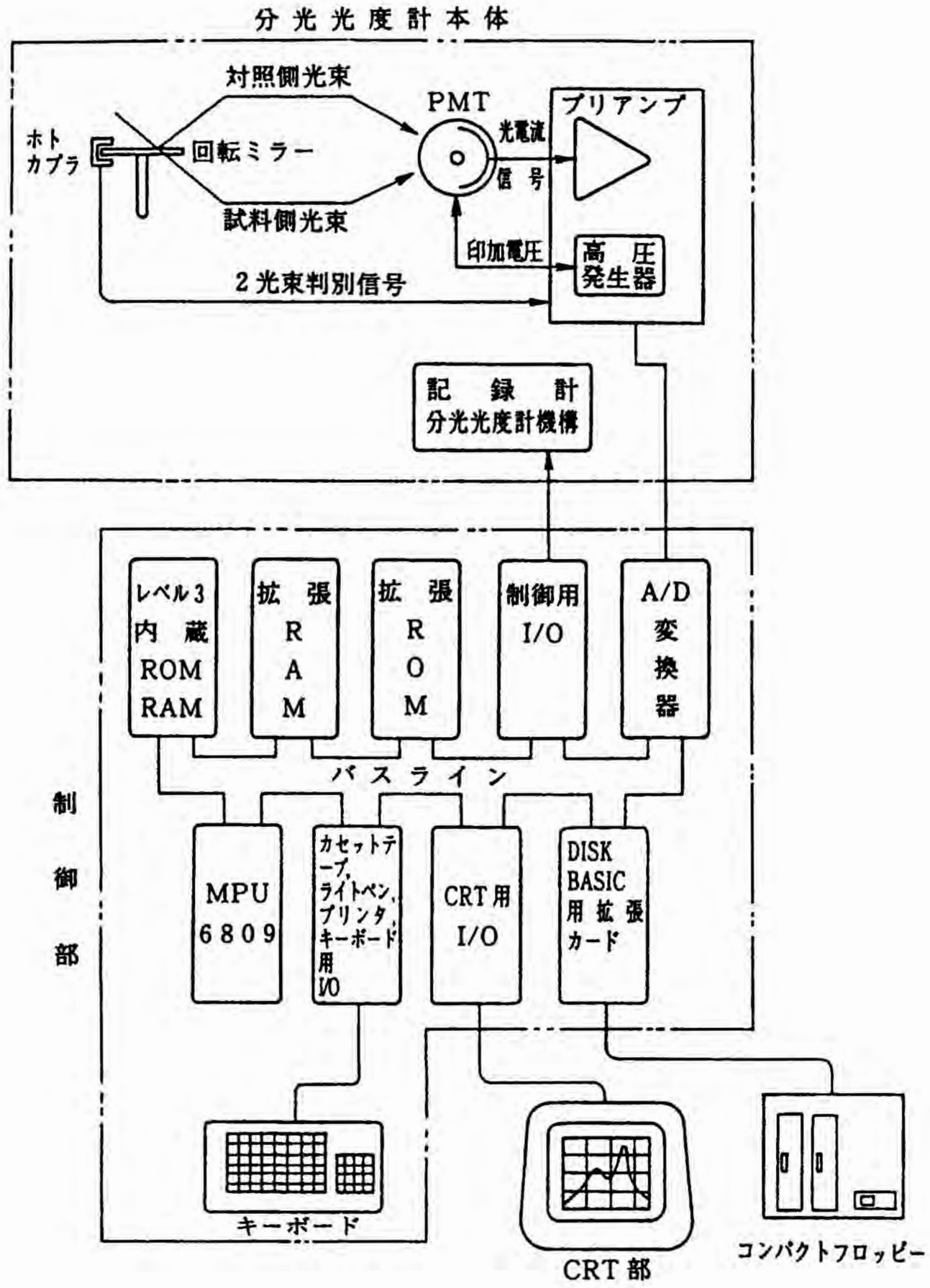
（ａ）　光学部

第２－２図からもわかるようにダブルビーム型の分光光度計であるが、ブランク試料のベースラインをパーソナルコンピューターに記憶させ、試料側光束のみを用いて１個の吸収セルで測定した。

用いたミクロフローセルの光路長は、一般の角吸収セルと同じく10㎜、またセル内容量は70μｌで、液のよどみが最小になる構造となっている。

（ｂ）　制御部[3)]

本分光光度計の制御部の母体は日立製パーソナルコンピューター、レベル３マーク５と同機種であるが、本体制御、記録計制御用インタフェース回路、制御プログラムとデータ収集用メモリーおよび拡張プログラム用としてコンパクトフロッピィーディスクユニット



第２－２図　吸光度測定装置信号処理系統図[3)]

を増設している。また、この拡張プログラムの中の「マイプログラム」を用いて、本分光光度計をＢＡＳＩＣプログラムで測定目的に合わせて制御することができる。

ＣＲＴ部への画面表示や制御部キィーの操作はＢＡＳＩＣ言語により作成されたプログラムを用い、記録計制御や分光光度計本体の制御にはアセンブラ（機械語）を用いている。レベル３マーク５本体は６４Ｋバイトのメモリー空間を有し、６４ＫバイトのＲＡＭと２４ＫバイトのＢＡＳＩＣモニタＲＯＭを実装している。

また、光学部で吸収セルを透過した光信号は検知器により電気信号に変換された後、制御部のＡ／Ｄ変換器によりデジタル量に変換され、デジタル値としてデータが得られるため、従来の自記記録分光光度計でアナログデータで記録されたチャート紙からデジタルデータを読み取るという手間や誤差を無くすことができる。

しかし、本体付属の測光値読み出しプログラムでは、制御部内での計算時間のずれによるものか読み出したデータに時間的ずれが生じるため、制御部のメモリーにデータを取り入れた後プリントアウトできるプログラムに工夫して時間遅れを取り除けるようにして用いた（プログラム１）。

☆Ｐｒｏｇｒａｍ　１（レベル３マーク５用）☆

MYPROG

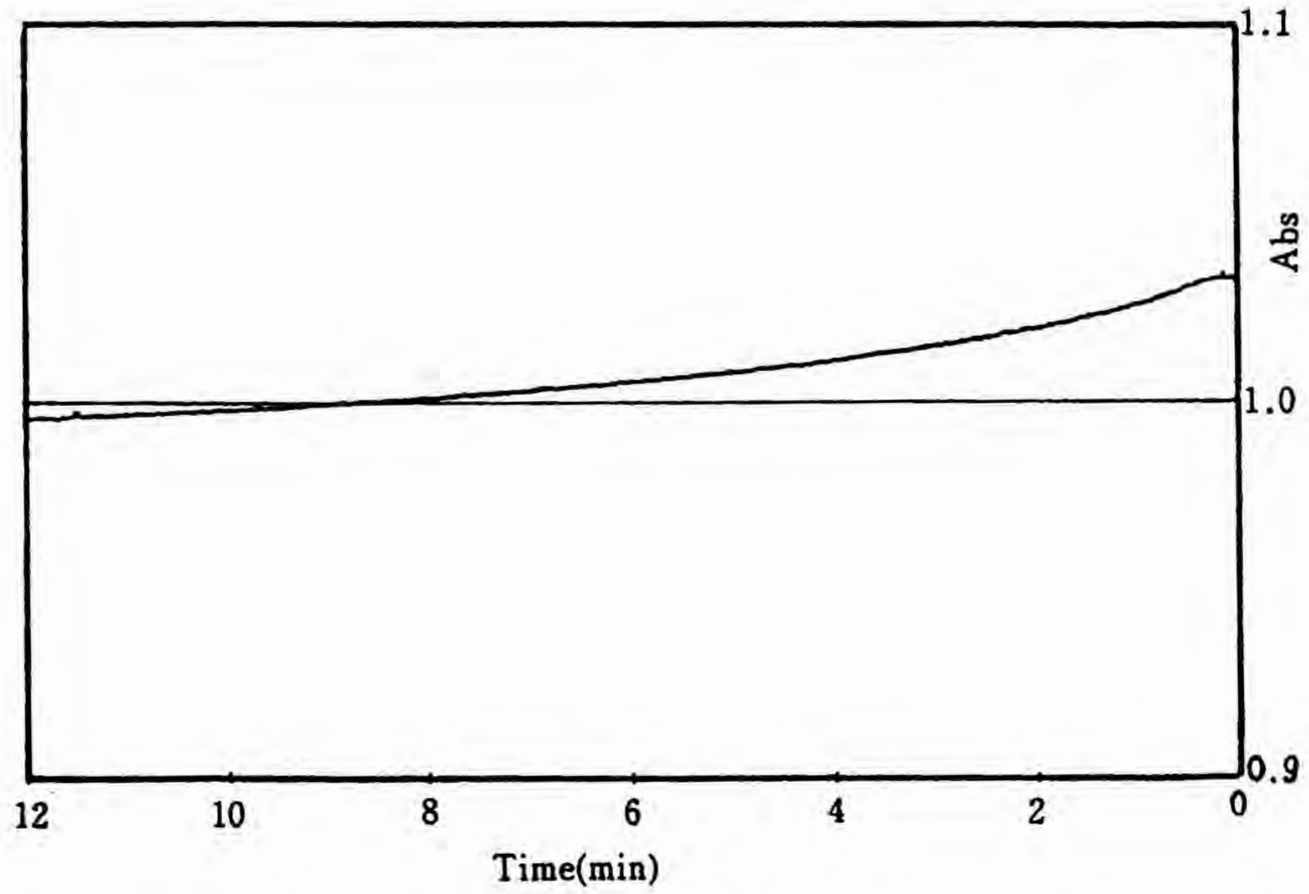
```
10 DEFUSR1=&H67FA
20 A$=USR1("NEXT1")
30 DEFUSR2=&H6805
40 B%=USR2(1)
```

NEXT 1

```
10 DEFUSR1=&H67FE
20 A$=USR1("NEXT2")
30 DEFUSR2=&H6805
40 B%=USR2(3)
```

NEXT 2

```
20 DEFUSR1=&H67F2
30 DEFUSR2=&H67E0
40 DEFUSR3=&H67E6
50 OPEN"O",#1,"LPT0:"
60 N=0
70 ET=USR3(5.1)
80 MT=USR2(4.1)
90 IF MT<>0 THEN EXEC&H6786:BEEP:BEEP:BEEP:RUN"1:MYPROG"
92 INPUT"INTERUAL (SEC)";T
95 PRINT#1," "
96 PRINT#1,"        TIME(SEC)          DATA"
100 DT=USR1(N)
110 PRINT#1,USING"        ####.####";N,DT
120 N=N+T
130 IF N<=ET THEN 100
140 EXEC&H6786:RUN"1:NEXT1"
```



第２--３図　Ａ型測定装置による染浴濃度の時間変化の測定例

第２－１表　染浴濃度の時間変化のデジタルデータおよび吸着量の一例（40℃）

測定時間（秒） ［］内実際の時間	吸　光　度 Ａｂｓ	吸　着　量 （$\times 10^{-3}$ mol/kg）
0	1.0327	0.00
5	1.0328	0.00
10 [0]	1.0328	0.00
15	1.0325	0.19
20	1.0322	0.47
25	1.0310	1.61
30	1.0306	1.99
35	1.0291	3.41
40 [30]	1.0285	3.98
45	1.0276	4.84
50	1.0268	5.60
55	1.0262	6.17
60	1.0259	6.45
65	1.0250	7.30
70 [60]	1.0249	7.40
75	1.0241	8.16
80	1.0234	8.82
85	1.0229	9.30
90	1.0224	9.77
95	1.0218	10.34
100 [90]	1.0210	11.10
105	1.0207	11.38
110	1.0204	11.67
115	1.0200	12.05
120	1.0194	12.62
125	1.0193	12.71
130 [120]	1.0187	13.28

１．２．３　ミクロフローセルを用いた等温初期染色速度測定装置(A型)での測定結果

測定結果の一例を第２－３図に示した。このチャートより吸光度を読み取るのは困難なため、前述したようにデジタル化してプリントアウトさせると第２－１表のようになる。この表中の測定開始から１０秒までの間のデータは、定流量ポンプの送液速度より考えて、染浴からミクロフローセルまでの間のシリコンチューブの中を流れていた染液のものであることがわかる。従って、１５秒目の吸光度が染色開始から５秒目のデータということになる。このようにして求めた吸光度から、予め求めておいた検量線を用いて絹繊維への染料の吸着量を算出（プログラム２）するようにした。

☆Ｐｒｏｇｒａｍ　２（ＰＣ９８０１用）☆

```
10 CONSOLE,,0,1: SCREEN 0,0: WIDTH 80,25: PRINT CHR$(12): COLOR 4
100 N=0
110 PRINT:PRINT:INPUT" Sample Name    ";NA$:PRINT
120 LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT"       Sample Name     ";NA$:LPRINT
130 INPUT" Initial Dye Bath  (ml)   ";V
140 LPRINT"        Initial Dye Bath       ";V;" (ml)"
150 PRINT:INPUT" Fiber Weights(g)      ";W
160 LPRINT"       Fiber Weights          ";:LPRINT USING "#.###";W;:LPRINT " (g)
"
170 PRINT:INPUT" Initial Absorbance    ";A1
180 LPRINT"        Initial Absorbance    ";A1
190 PRINT:INPUT" What intervals of time(sec) do you print ";S1:PRINT
200 LPRINT:LPRINT:LPRINT "           ";"sec","        abs","    [ D ]f  (*E-3mol/k
g)":LPRINT
210 COLOR 6:PRINT:PRINT "         ";N;" )  ";:INPUT"REDUCED   DYE BATH ABSORBANCE
";A2
220 '
230 GOSUB 290
240 DF=CINT(100000!*DS*(((1/1000)*V)/(((1/1000)*W))))/100
250 COLOR 2:PRINT:PRINT "        [ D ]f   (ｾﾝﾁｬｸﾘｮｳ)    ";DF;"(*E-3mol/kg)"
260 LPRINT"          ";
261 LPRINT USING "####";N;:LPRINT"          ";
262 LPRINT USING "#.####";A2;:LPRINT"          ";
263 LPRINT USING "##.##";DF;:LPRINT"          "
270 N=N+S1
280 GOTO 210
290 '  ------------------------------
300 '
310 DS1=(4.74288E-05)*A1-(5.80585E-07)
320 DS2=(4.74288E-05)*A2-(5.80585E-07)
330 DS=DS1-DS2
340 RETURN
350 '  ------------------------------
```

１．３　10㎜角吸収セルを用いた等温初期染色速度測定装置[4]（Ｂ型）の試作

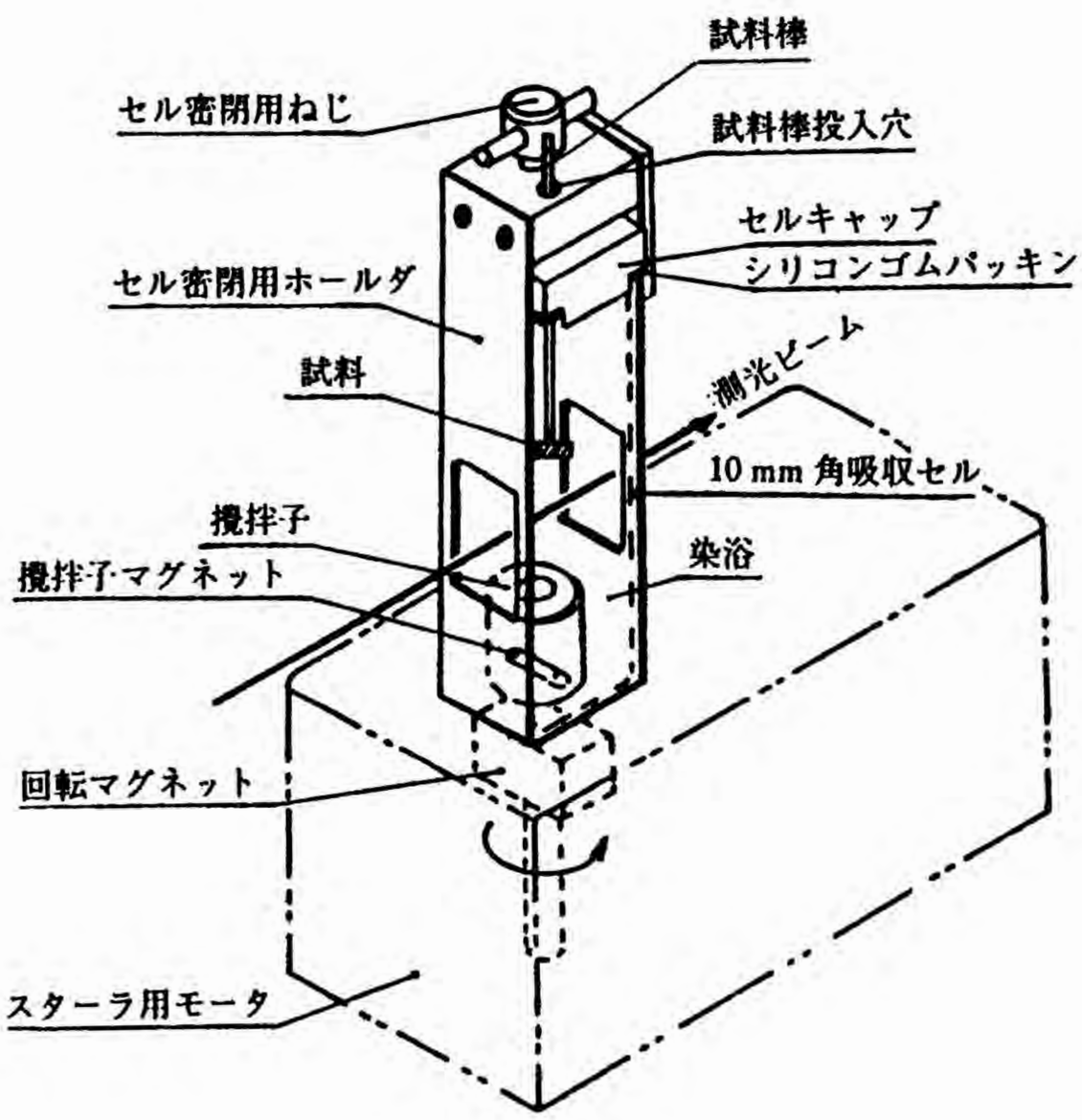
１．３．１　染色速度測定装置

第２－４図に示したように、１．２項で用いた分光光度計に電子冷熱式恒温セルホール

ダーを取り付け、サンプル側・リファレンス側試料室にそれぞれ同じ染液３mlを入れた吸収特性の合った、一般的な10mm角吸収セルを装着し、規定温度まで昇温させた後、膨潤させた試料を投入し、染液の濃度変化を連続的に測定するようにした。撹拌子の回転数は回転調節つまみをMAXIMUM(400rpm) に固定して行った。

１．３．２　吸光度測定装置

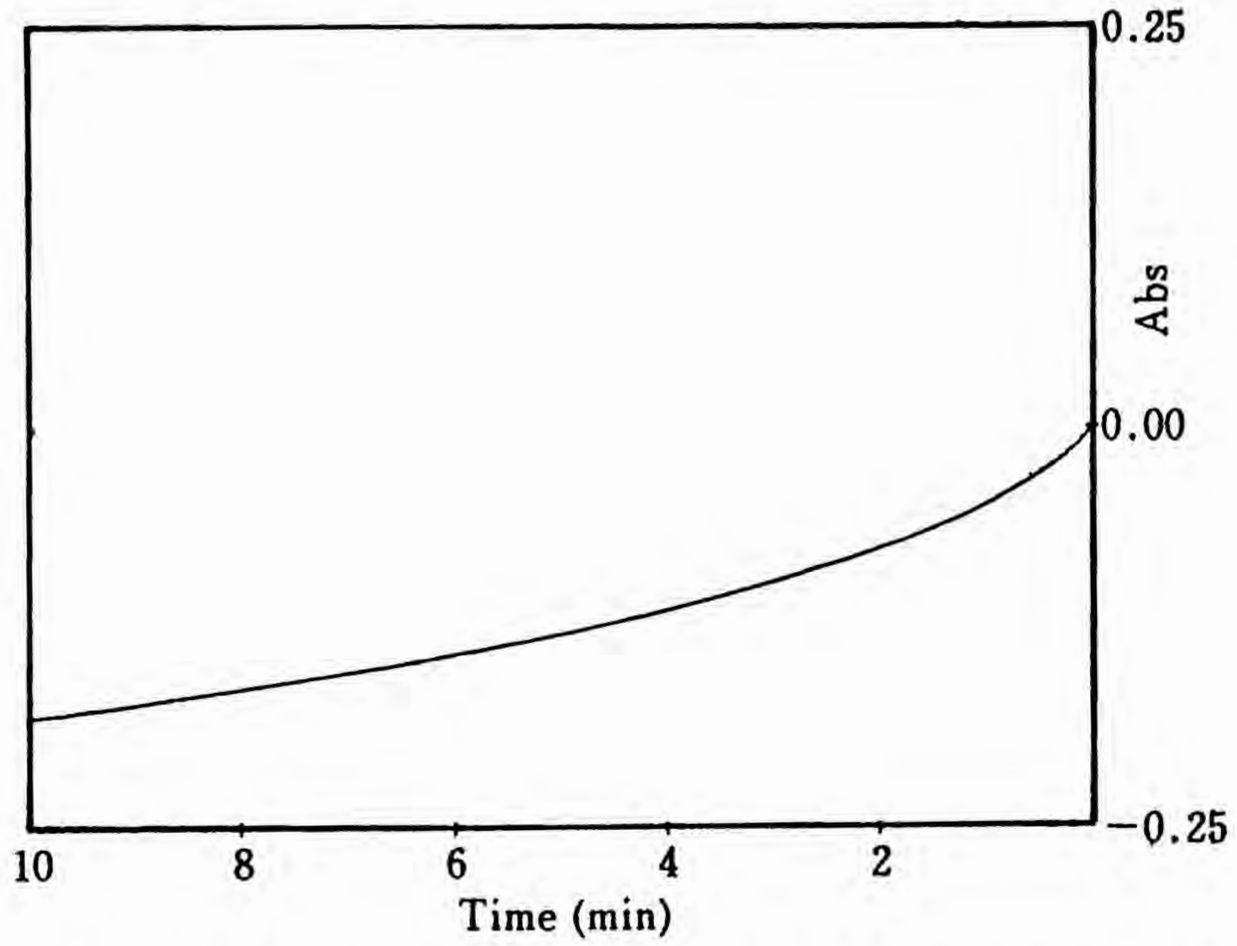
吸光度測定装置は、１．２項のA型測定装置で用いたものをそのまま利用した。



第２－４図　10mm角吸収セルを用いた等温初期染色速度測定装置（Ｂ型）概略図

１．３．３　10mm角吸収セルを用いた等温初期染色速度測定装置（Ｂ型）での測定結果

測定結果の一例を第２－５図に示した。ここで、吸光度がマイナスになるのは、対照側の染浴濃度が一定なのに対し、試料側の染浴濃度は染色が進むにつれて薄くなっていくからである。このアナログデータをデジタルデータに変換し、予め求めておいた検量線を用いて、絹繊維への染料吸着量を算出した結果を第２－２表に示した。これらを見ると、１．２項でA型のミクロフローセルを用いて測定した際に生じた、時間遅れの無いのがよくわかる。



第２－５図　Ｂ型測定装置による染浴濃度の時間変化の測定例

第２－２表　染浴濃度の時間変化のデジタルデータおよび吸着量の一例（30℃）

測定時間（秒）	吸光度 Abs	吸着量（$\times 10^{-3}$ mol/kg）
0	0.0027	0.00
5	−.0064	1.29
10	−.0123	2.13
15	−.0174	2.86
20	−.0212	3.40
25	−.0252	3.97
30	−.0284	4.43
35	−.0325	5.01
40	−.0356	5.45
45	−.0390	5.93
50	−.0420	6.36
55	−.0450	6.79
60	−.0480	7.21
65	−.0515	7.71
70	−.0536	8.01
75	−.0560	8.35
80	−.0587	8.74
85	−.0610	9.06
90	−.0627	9.31
95	−.0655	9.70
100	−.0671	9.93
105	−.0690	10.20
110	−.0717	10.59
115	−.0740	10.92
120	−.0755	11.13

第２節　等温初期染色速度測定装置の測定条件

２．１　緒　　言

前節で試作した二つのタイプの等温初期染色速度測定装置での、染色速度の測定において、染浴の温度・ｐＨ・濃度・浴比・撹拌速度の違いは、測定に大きな影響をあたえる[5)]ものと考えられる。そこで、今後の測定条件を規定する目的でそれぞれの染浴条件の差異が染色速度におよぼす影響について検討を加えた。

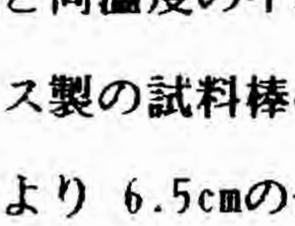
２．２　実　　験

２．２．１　試料絹繊維・染料および試薬

現行蚕品種[注)]の繭より繰糸された生糸を炭酸ナトリウム10%o.w.f.と非イオン界面活性剤10%o.w.f.の混合溶液を用いて、浴比１：１００、温度９０～９５℃で三角フラスコに冷却管を取り付け２時間精練[6)]し、その後温水で洗浄液がアルカリ性を示さなくなるまで水洗し、自然乾燥させたものを試料絹繊維とした。

A型の測定装置に用いる場合には、この絹繊維を長さ50㎜に切り、その中から30㎎を精秤し、繊維束の中央をポリエステルミシン糸（＃80）でくくり、測定温度と同温度のイオン交換水で10分間膨潤させた後、ろ紙で余分な水分を取り去り、ステンレス製の試料棒の先のフックにその試料を取り付け、染色容器のセパラブルフラスコの底面より 6.5㎝の位置に固定し実験を行った。

B型の測定装置に使用する場合には、この試料絹繊維を長さ15㎜に切り、その 0.5㎎もしくは 1㎎を精秤し、試料棒の先に取り付け、測定温度と同温度のイオン交換水で10分間膨潤させ、ろ紙で余分な水分を取り去り、ステンレス製の試料棒の先きに取り付けて、吸収セル内の染浴の中に投入し実験を行った。

染料として半井化学薬品KK製特級試薬Orange Ⅱ（C.I.Acid Orange7:  ）を使用し、また助剤として特級試薬の酢酸を用い染浴ｐＨを調整した。

２．２．２　測定条件

染浴温度は、Ａ型の測定装置では40･50･60℃、Ｂ型では30･40･50℃の３区を設けた。

染浴ｐＨは、Ａ型では3.0･3.5･4.0･4.5 、Ｂ型では3.0･4.0 で行った。

［注］　現行蚕品種：蚕糸学領域の用語で、その年その年に一般の養蚕農家で飼育される交雑種のこと．本研究で供試したものは、昭和62年に飼育されたものである．

染浴濃度は、A型では1.25×10^{-5}・2.5×10^{-5}・5×10^{-5}mol/l 、B型では2.5×10^{-5}・5×10^{-5}mol/l で行った。

浴比は、無限浴に近づけるためできるだけ大きくとり、A型では1:80,000（試料重量7.5mg ，染浴量600ml)・1:40,000(試料重量15mg ,染浴量600ml) ・1:20,000（試料重量30mg,染浴量600ml)・ 1:10,000（試料重量60mg ，染浴量600ml)、B型では1:3,000(試料重量 1mg, 染浴量3ml)・1:6,000(試料重量0.5mg,染浴量3ml)の各区を設けた。

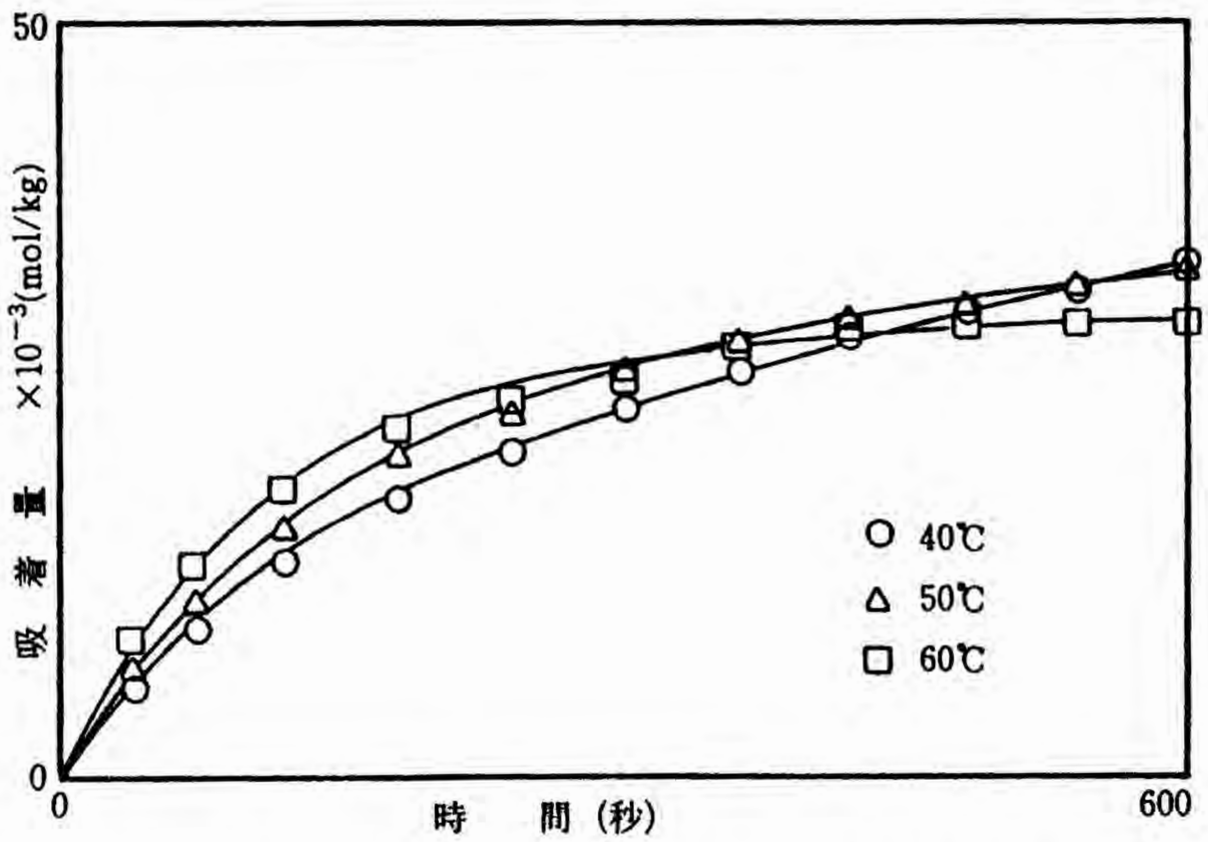
染浴の撹拌速度は、A型の場合は100・200・300・400・600rpmの各区を設けた（実際の染色ではもっと遅いが染浴濃度を瞬時に均一化できる回転数以上にした）が、B型の場合は、400rpmに固定して行った。

測定に用いた波長はどの実験区も 486.0nmである。

２．３　結果および考察

２．３．１　染浴温度が初期染色速度におよぼす影響

A型の染色速度測定装置を用いて測定した40・50。60℃における、吸着量と時間の関係をグラフ化し、第２－６図に示した。いずれの場合も吸着は速やかにおこり、その後はゆっくりと吸着量が増加する。また、温度が高いほど吸着は速やかにおこるが、平衡吸着量は小さくなっているのがよくわかる。



第２－６図　染浴温度が初期染色速度におよぼす影響（A型）

ここで、第２－６図より得られた各測定時間ｔにおける吸着量Ｃｔ と予め求めておいた

平衡吸着量C_∞とから、絹繊維の断面を円とみなして無限浴から有限円筒中への拡散の計算に用いられる、下記に示したHillの式の近似式[7]を用いて拡散係数Dを求めてみた。ここで、aは単繊維の膨潤時の半径（cm）である。算出方法は、Ct/C_∞と$D\cdot t/a^2$の関係が、Vickerstaff の書[8]に表示されており、この一連の研究では、この表からラグランジェの補間公式[9]を用いて算出（プログラム３）した。

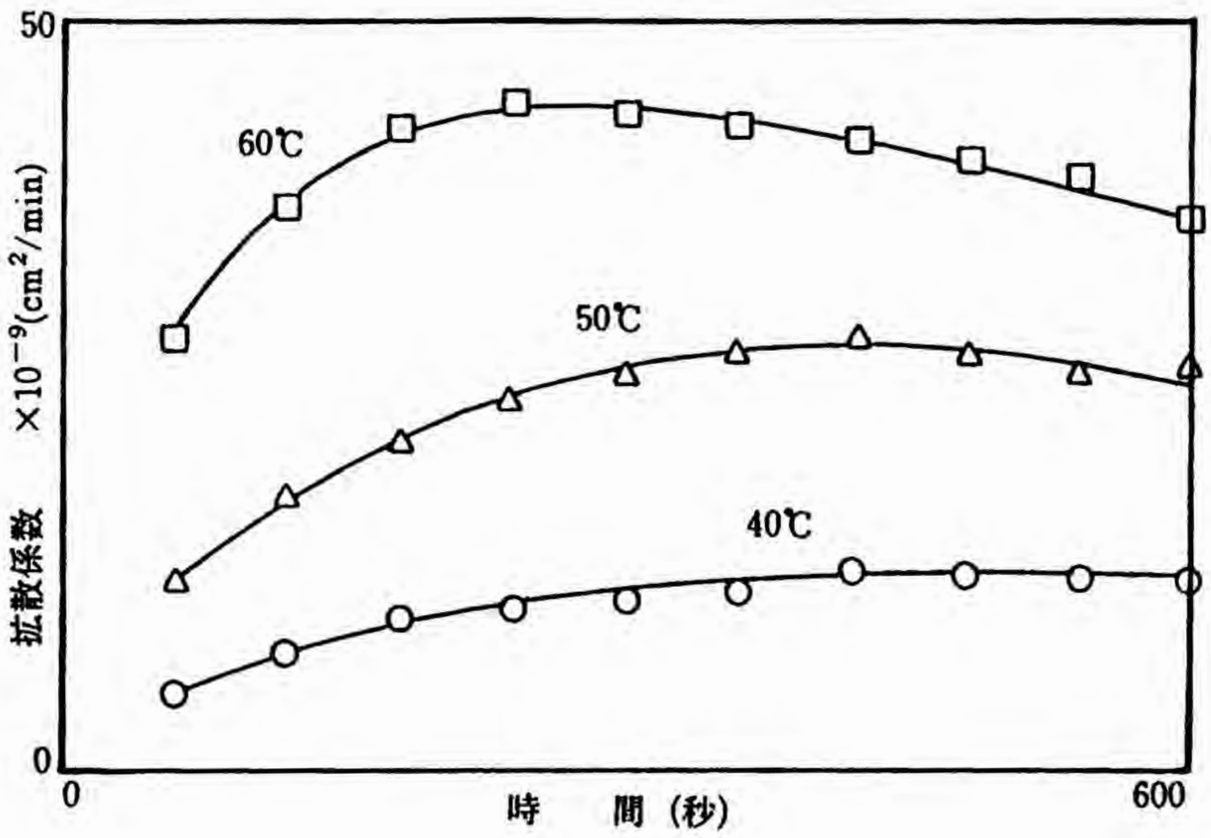
Hillの式の近似式

$$\frac{Ct}{C_\infty}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{D\cdot t}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}}-\frac{D\cdot t}{a^2}-\frac{1}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{D\cdot t}{a^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

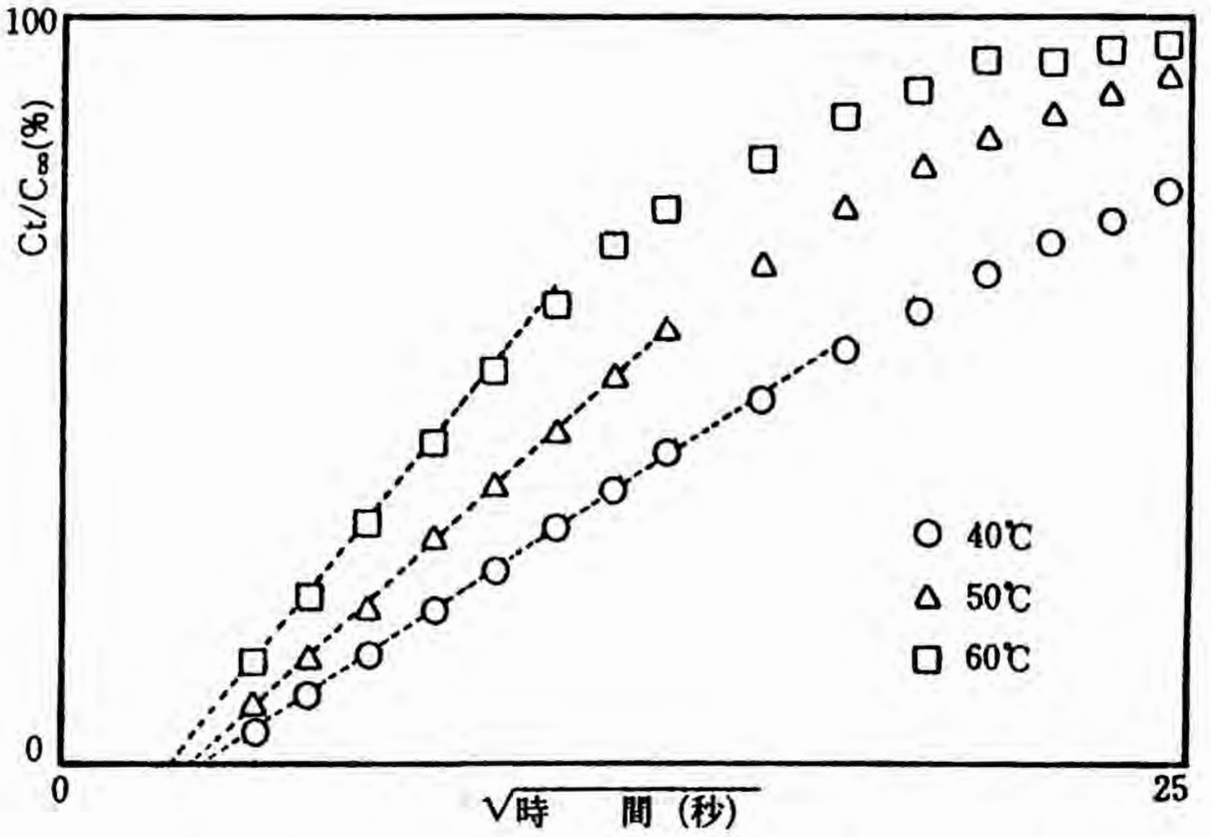
☆Ｐｒｏｇｒａｍ　３（ＰＣ９８０１用）☆

```
10 CONSOLE,,0,1: SCREEN 0,0: WIDTH 80,25: PRINT CHR$(12): COLOR 4
90 DIM X(17),Y(17)
100 FOR I=1 TO 17
110 READ X(I),Y(I)
120 NEXT I
130 DATA  .998,1.000,.988,.700,.961,.500,.932,.400,.878,.300,.782,.200,.708,.150
,.606,.100,.524,.070,.453,.050,.410,.040,.361,.030,.299,.020,.216,.010,.183,.007
,.159,.005,.130,.003
140 COLOR 5:PRINT:PRINT:INPUT "* Sample Name ";N$
150 LPRINT "* Sample Name      ";N$:LPRINT
160 PRINT:INPUT "  C (ｸﾞﾗﾑ)  (mol/kg) = ";CM
170 LPRINT "   C (ｸﾞﾗﾑ)  (mol/kg) = ";CM
180 PRINT:INPUT "  Fiber ﾉ ﾊﾝｹｲ  r (cm) = ";R
190 LPRINT "   Fiber ﾉ ﾊﾝｹｲ  r (cm) = ";R:LPRINT
200 COLOR 3:PRINT:PRINT:PRINT:INPUT "  t (sec)= ";T
210 LPRINT "  *  t (sec)= ";T
220 PRINT:PRINT "  C (";T;")  (mol/kg) = ";:INPUT CT
230 LPRINT "     C (";T;")  (mol/kg) = ";CT
240 CX=CT/CM
250 PRINT:COLOR 6:PRINT"   *  Wait a moment please !":GOSUB 360
260 D=FX*R*R/T
270 COLOR 3:PRINT:PRINT:PRINT " ｶｸｻﾝ ｹｲｽｳ D = ";60*D;"  (cm*cm/min)"
280 LPRINT "     ｶｸｻﾝ ｹｲｽｳ D = ";60*D;"  (cm*cm/min)"
285 COLOR 3:PRINT:PRINT "                  ";D;"  (cm*cm/sec)"
286 LPRINT "                 ";D;"  (cm*cm/sec)"
290 PRINT:PRINT "                   ";D/(10000);"  (m*m/s)"
300 LPRINT "                  ";D/(10000);"  (m*m/s)":LPRINT
310 COLOR 4:PRINT:PRINT"sample...(s)   continue...(space key)  ";
320 P$=INKEY$:IF P$="" THEN GOTO 320
330 IF P$="s" THEN GOTO 140
340 IF P$=" " THEN GOTO 200
350 GOTO 310
360 '
370 '  ------- ﾗｸﾞﾗﾝｼﾞｭ ﾉ ﾎｶﾝ ｺｳｼｷ -------
380 '
390 FX=0
400 FOR I=1 TO 17
410 C=1
420 FOR J=1 TO 17
430 IF I=J GOTO 450
440 C=C*(CX-X(J))/(X(I)-X(J))
450 NEXT J
460 FX=FX+C*Y(I)
470 NEXT I
480 '
490 '    ------- E N D -------
500 '
510 RETURN
```

その結果を第２－７図に示したが、拡散係数は一定の値をとらず曲線を描き、係数として取り扱うのが困難であることがわかった。また、上式中にあるＣt/Ｃ∞と$\sqrt{t}$の関係[10]を求めてみると第２－８図に示すように０(ゼロ)を通らず、また、Ｄ－ｔグラフのｄの極大値付近から折れ曲がる関係を与えた。このように、この一連の研究におけるような極めて初期の染色の様子を知るためには、従来から用いられて来ているHillの式の近似式をそのままもちいることには無理があるようである。しかし、この両者のグラフを合わせて考察することにより、染料分子の絹繊維の非晶領域中への侵入の様子をある程度推察できるのではないかと考えられる。



第２－７図　拡散係数と時間の関係（Ａ型）



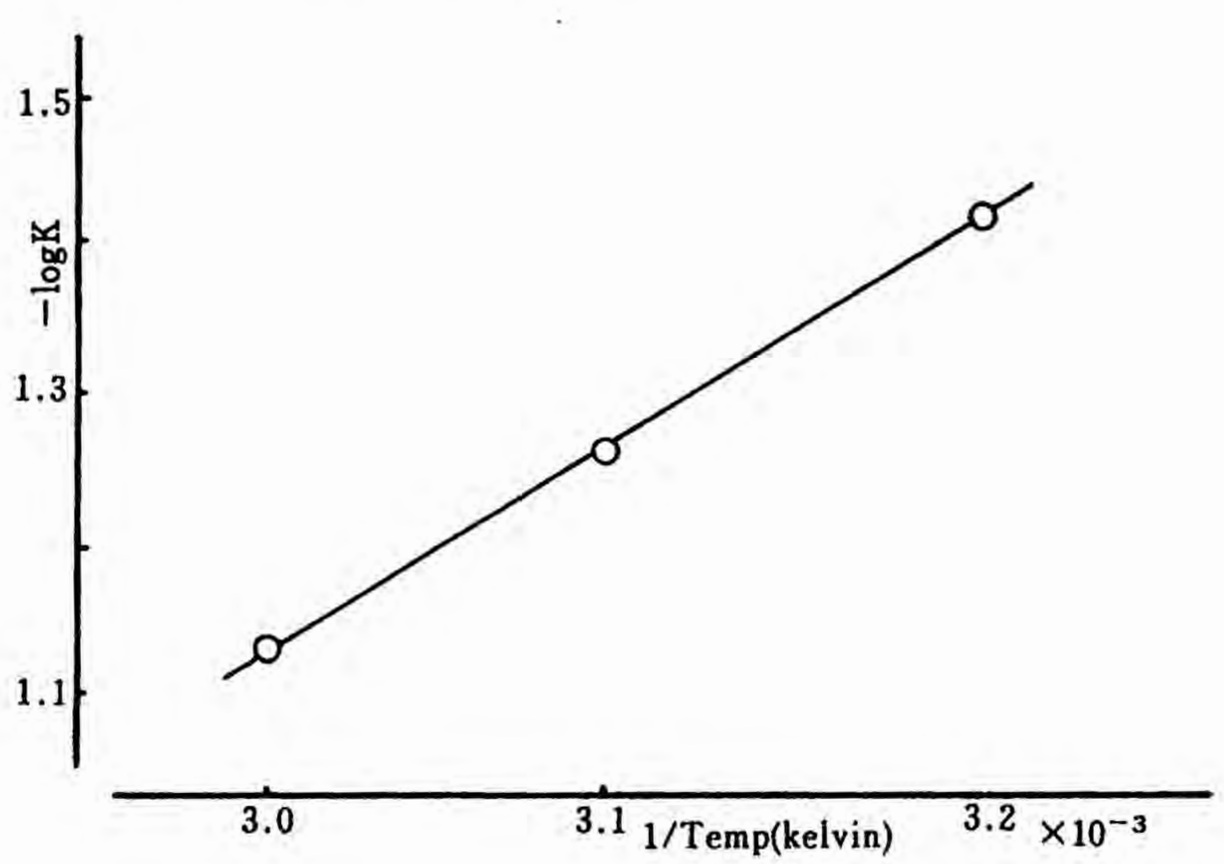
第２－８図　Ｃt/Ｃ∞と$\sqrt{t}$の関係（Ａ型）

すなわち、Ｃt/Ｃ∞－$\sqrt{t}$のグラフの直線部が０(ゼロ)に外挿されずに僅かに時間遅れを

示すのは、染料分子が絹繊維の非晶領域の入り口の表面電位障壁を乗り越えるのに要する時間と推定され、折れ曲がり点は繊維の非晶領域の表面近くの最も吸着しやすい位置にあるサイトがほぼ染料分子によって占拠されたことを示しているものと思われる。この後は、吸着がより深いところにあるサイトで起こるため、吸着速度が遅くなりD－tのグラフが示すようにDの値は小さくなっていく。このDの極大値をDmax とすると、温度が高いほど染料分子の動きも繊維の非晶領域のセグメントの動きも活発となるので、Dmax を示すまでの時間tも早くなり、Dmax の値も大きくなる（第2－7図）。

また、Ct/C∞ －$\sqrt{t}$グラフの初めの直線部分の傾きは、染料分子が繊維の非晶領域内へ侵入していく様子を示しているものと考えられるため、この直線の勾配の違いから、それぞれ試料絹繊維の非晶領域の入り口の大きさやセグメントの動きなどの違いを推測することができるであろう。

そこで、この直線の勾配をK[11]として求め、その対数をとり絶対温度の逆数に対してプロットしてみると、第2－9図に示すように直線関係が得られた。この直線の傾きをα[11]とす



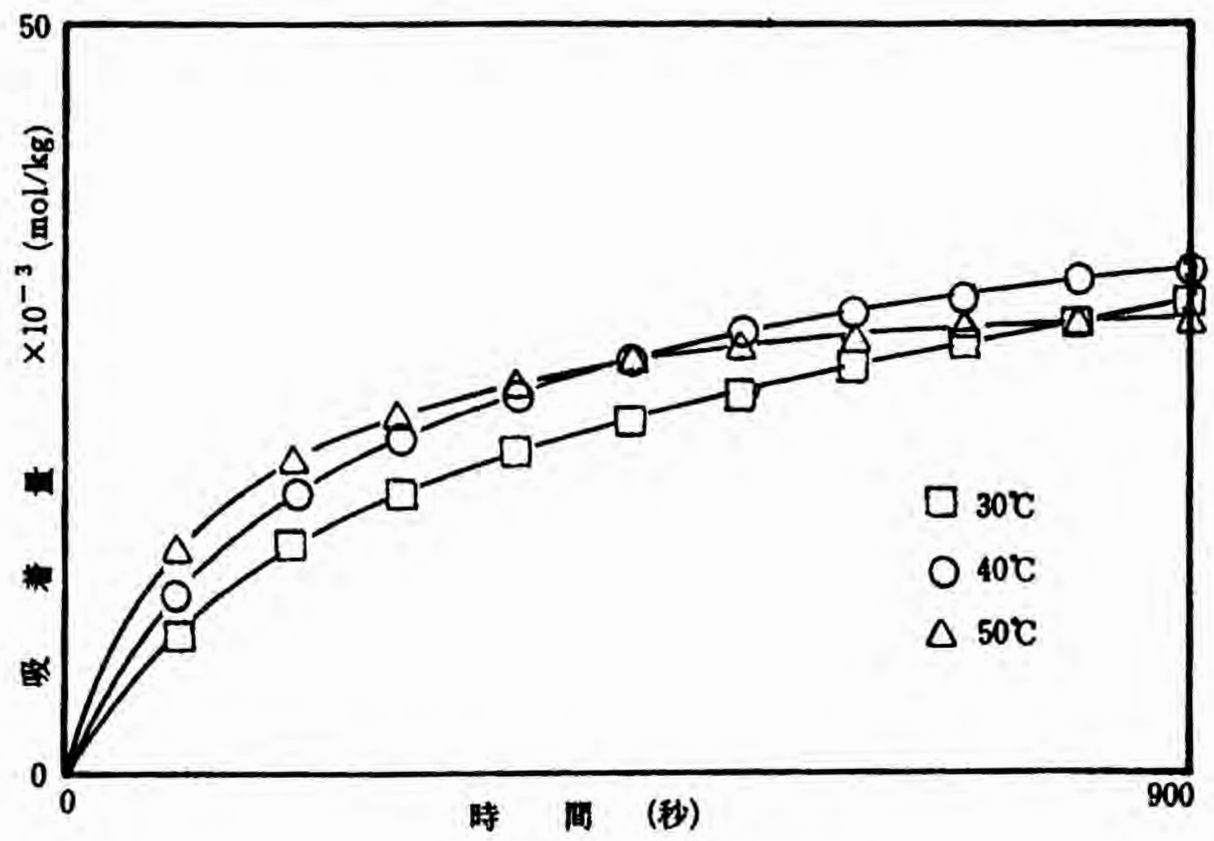
第2－9図　　-logKと1/Temp(Kelvin)の関係（A型）

第2－3表　Kおよびαの値（A型）

測定温度（℃）	K（×10⁻²）	α（×10³）
40	3.84	1.53
50	5.44	
60	7.37	

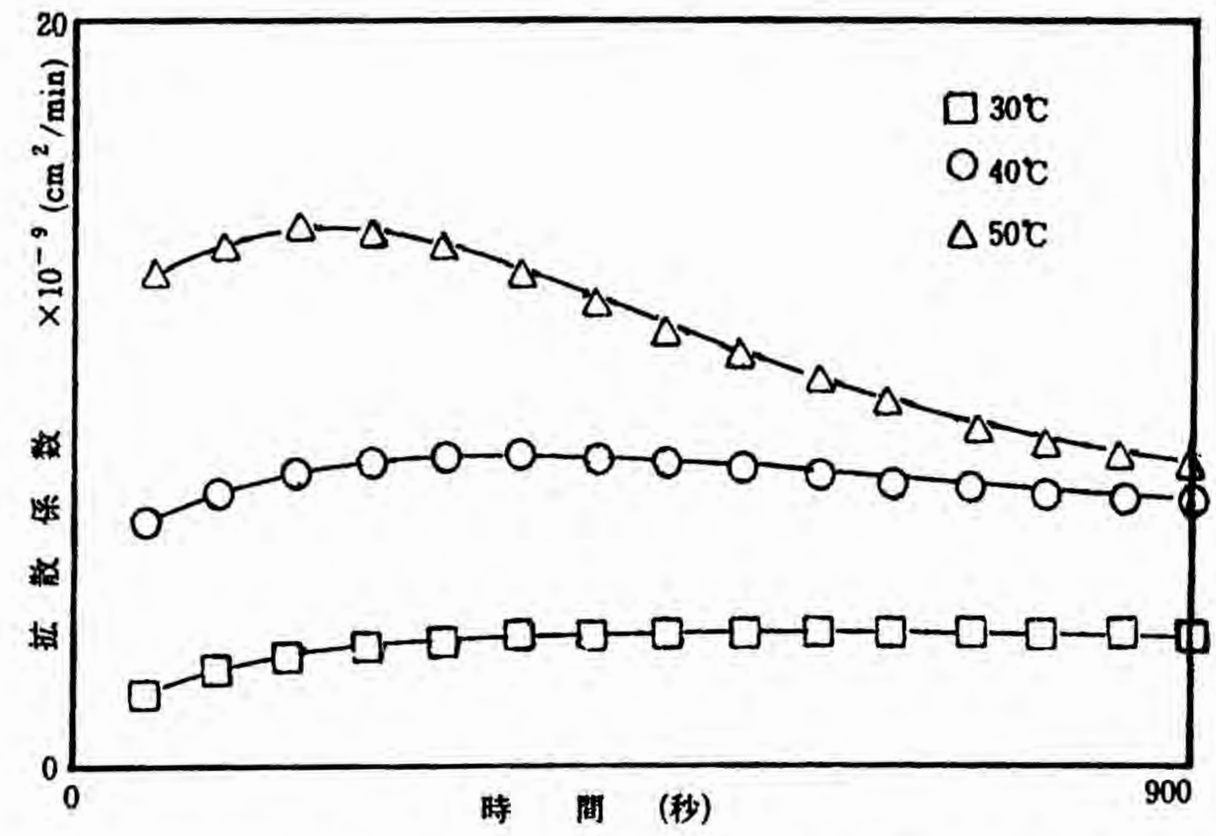
ると、これは染料分子が繊維の非晶領域中を拡散していく際の温度効果を示すパラメーターであると考えることができる。それらの値を第２－３表に示した。

次いで、Ｂ型の測定装置を用いて求めた30・40・50℃における吸着量をグラフ化し、第２－１０図に示した。いずれの場合も吸着は速やかにおこり、その後はゆっくりと吸着量が増加する。また、測定温度が高いほど吸着は速やかにおこるが、平衡吸着量は小さくなっているのがよくわかる。



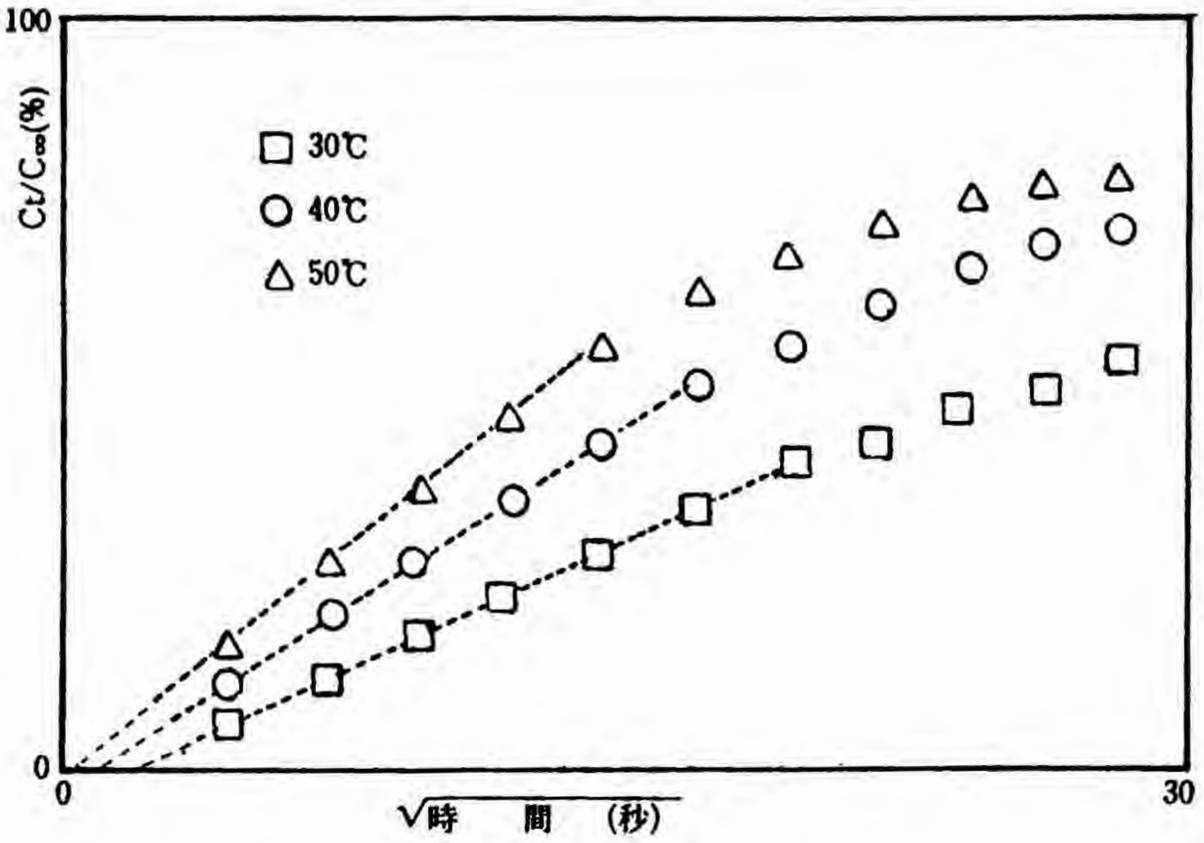
第２－１０図　染浴温度が初期染色速度におよぼす影響（Ｂ型）

ここでもＡ型の測定結果で行ったのと同様にHillの式の近似式を用いて拡散係数Ｄを求めてみると、同様に一定の値をとらず曲線を描き（第２－１１図）、係数として取り扱うのが困難であることがわかった。また、同様にＣt/C∞と$\sqrt{t}$の関係を求めてみると第２－１２図に示すように、グラフの初めの部分は直線関係を与えた。

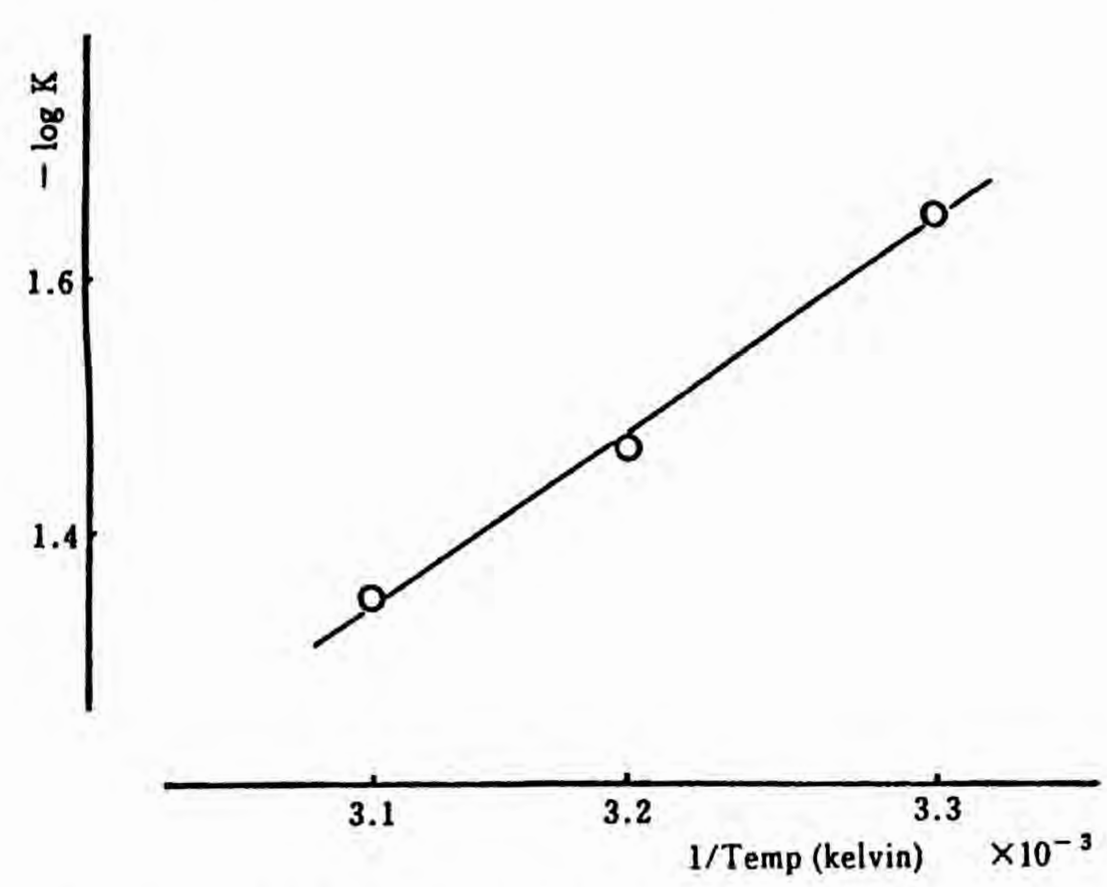


第２－１１図　拡散係数と時間の関係（Ｂ型）

この、Ct/C∞ −√ tグラフの初めの直線部分の傾きを同様にKとして求め、その対数を取り、絶対温度の逆数に対してプロットすると、第２－１３図に示すように直線関係を与えた。この直線の傾きをαとして求め、K値と共に第２－４表に示した。



第２－１２図　Ct/C∞と√ tの関係（B型）



第２－１３図　-logKと1/Temp(Kelvin)の関係（B型）

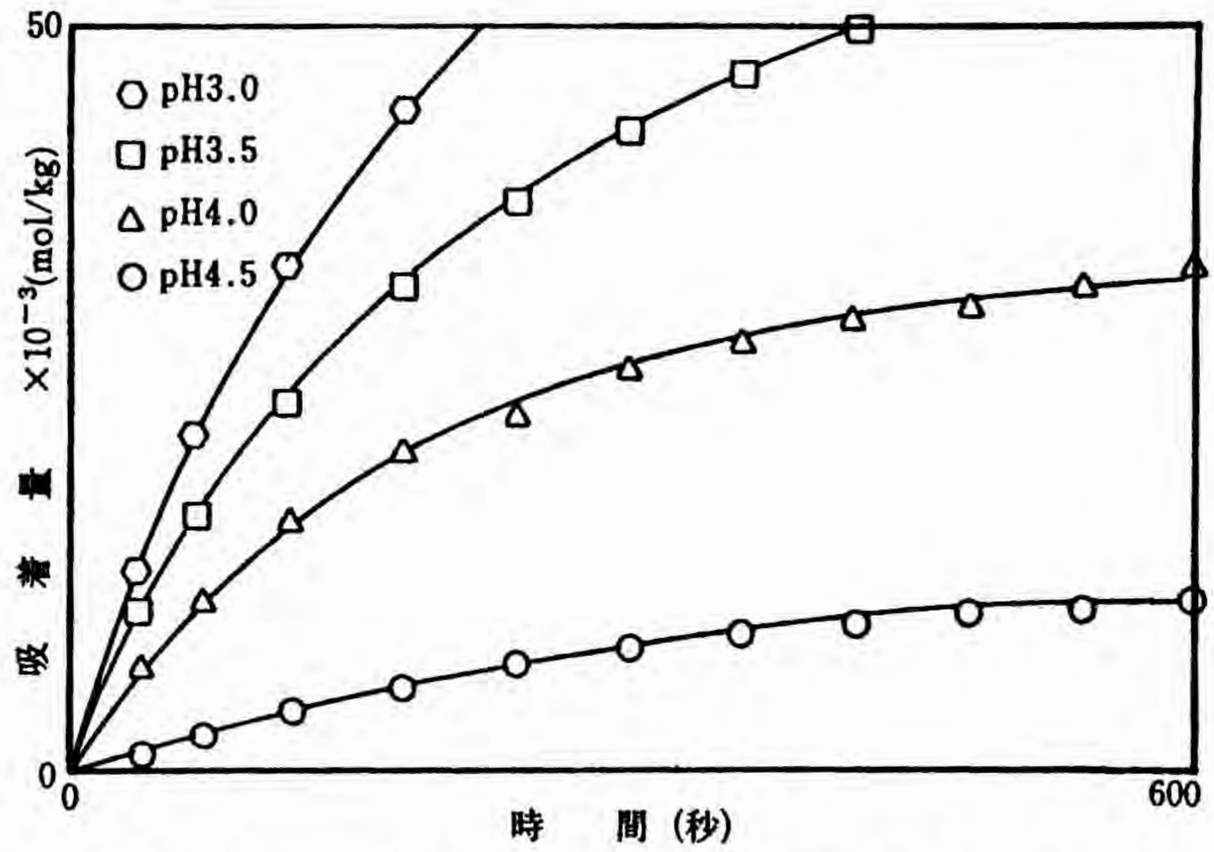
第２－４表　Kおよびαの値（B型）

測定温度（℃）	K（×10⁻²）	α（×10³）
30	2．20	1．56
40	3．36	
50	4．46	

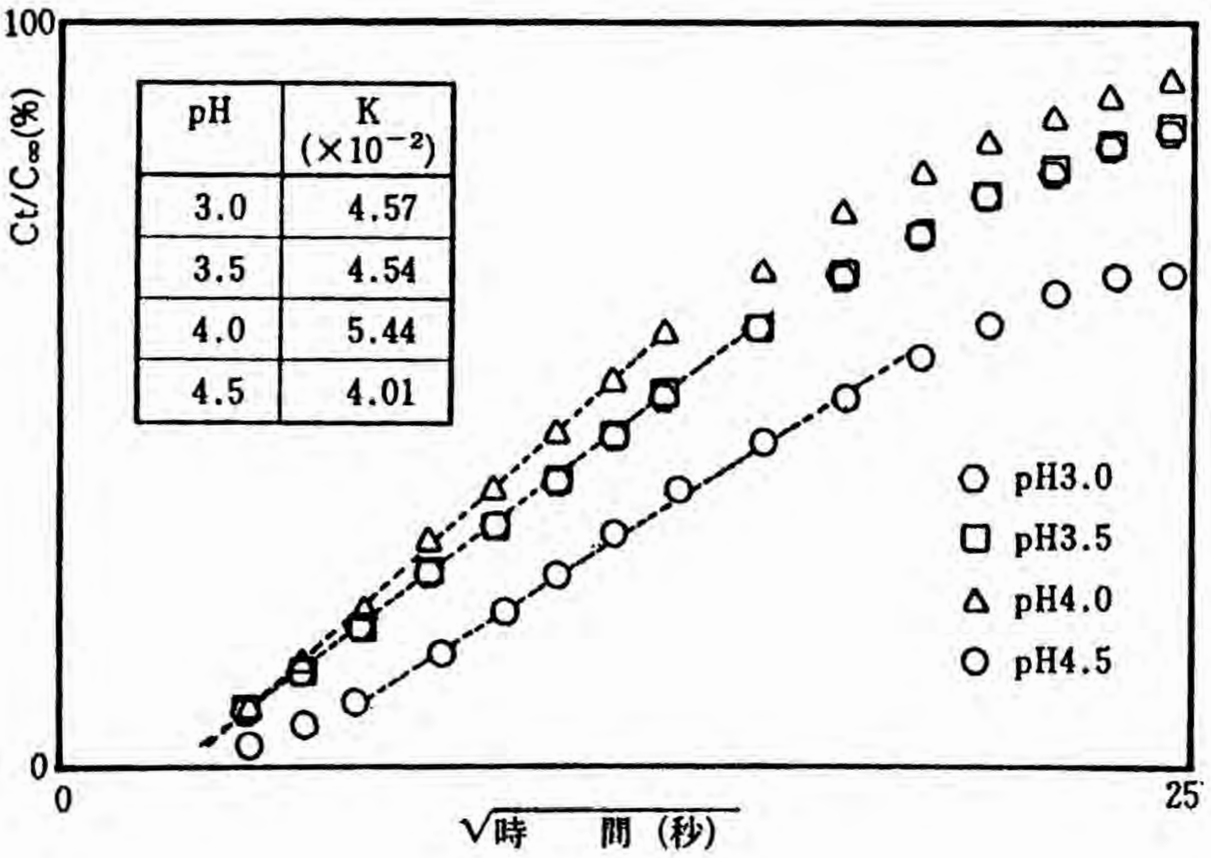
これらの結果をみると、各測定装置によってK値は異なるが、α値、すなわち染料拡散の温度効果はほぼ同じ値が得られることがわかった。

２．３．２　染浴ｐＨが初期染色速度におよぼす影響

Ａ型の測定装置を用いて、前項同様にして求めた時間と吸着量の関係を第２－１４図に示した。またこれをもとに予め求めておいた平衡吸着量C_∞を用いて、Ct/C_∞と$\sqrt{t}$の関係を同様に求めてみると第２－１５図のようになった。これをみると平衡吸着量はｐＨが低いほど大きくなる（ｐＨ4.5 ：1.6868×10^{-2} mol/kg，ｐＨ4.0 ：3.6097×10^{-2} mol/kg，ｐＨ3.5 ：6.5038×10^{-2} mol/kg，ｐＨ3.0 ：8.9304×10^{-2} mol/kg）が、染色初期の吸着量もそれに比例して大きくなるために、Ｋ値（第２－１５図内）はそれほど大きな違いにはならないことがわかる。



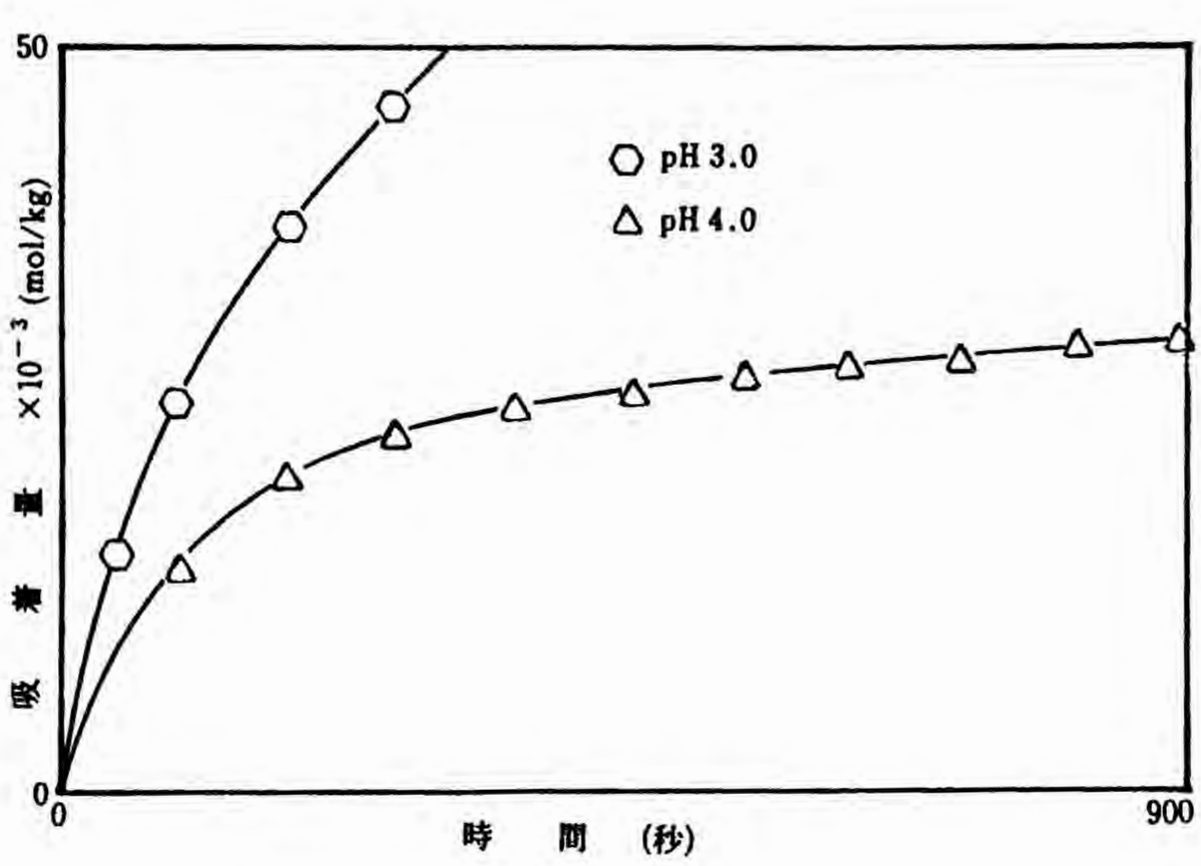
第２－１４図　染浴ｐＨが初期染色速度曲線におよぼす影響（Ａ型）



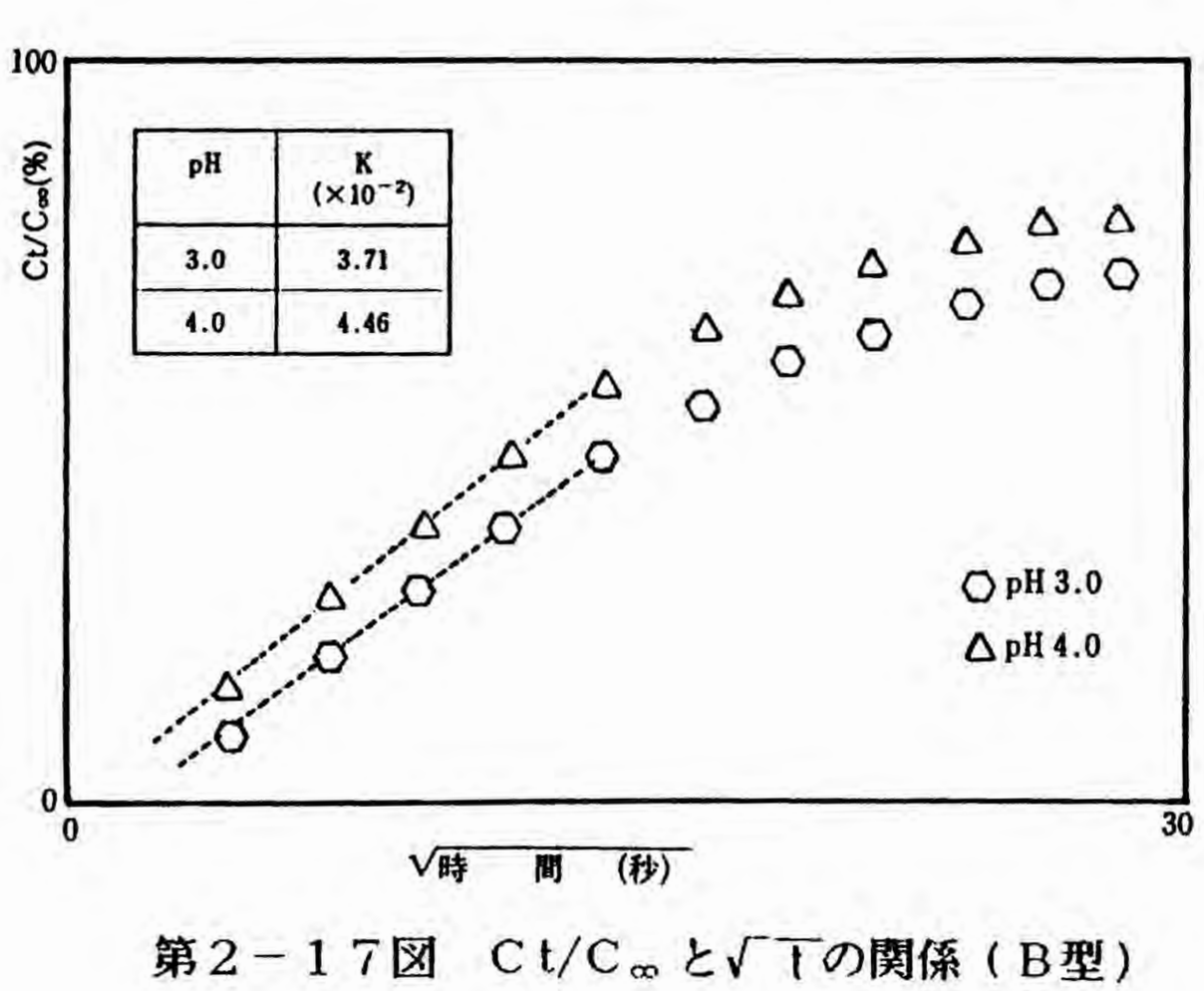
pH	K (×10⁻²)
3.0	4.57
3.5	4.54
4.0	5.44
4.5	4.01

第２－１５図　Ct/C_∞と$\sqrt{t}$の関係（Ａ型）

次いでB型測定装置を用いて求めた染色速度曲線を第２－１６図に、Ct/C∞と$\sqrt{t}$の関係を第２－１７図に示した。これをみてみると、ｐＨ４．０の方がｐＨ３．０よりもＫ値（第２－１７図内）が少し大きいが、Ａ型測定装置を用いた場合同様の傾向が見られ、羊毛繊維の場合に報告[12]されているのと同様に、Ｋ値はそれほどｐＨ依存性でないことがわかった。



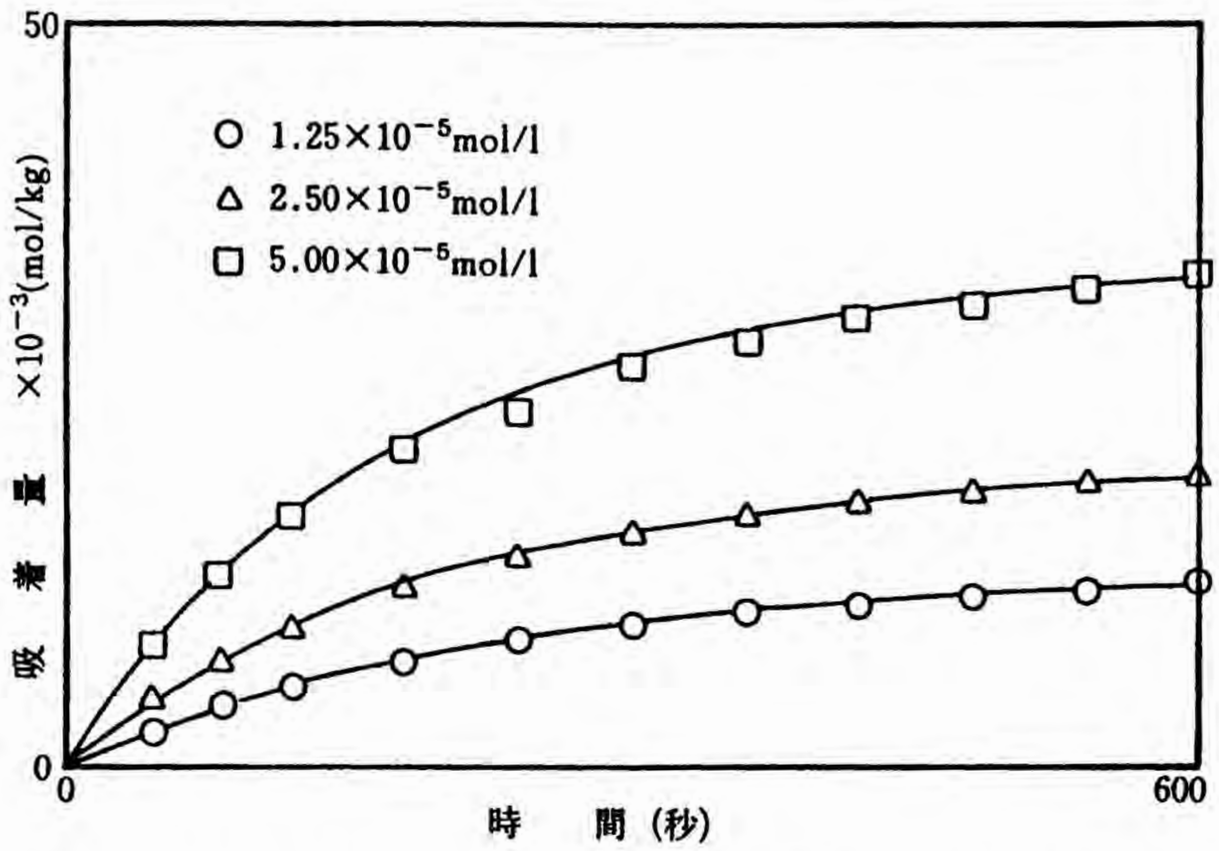
第２－１６図　染浴ｐＨが初期染色速度曲線におよぼす影響（Ｂ型）



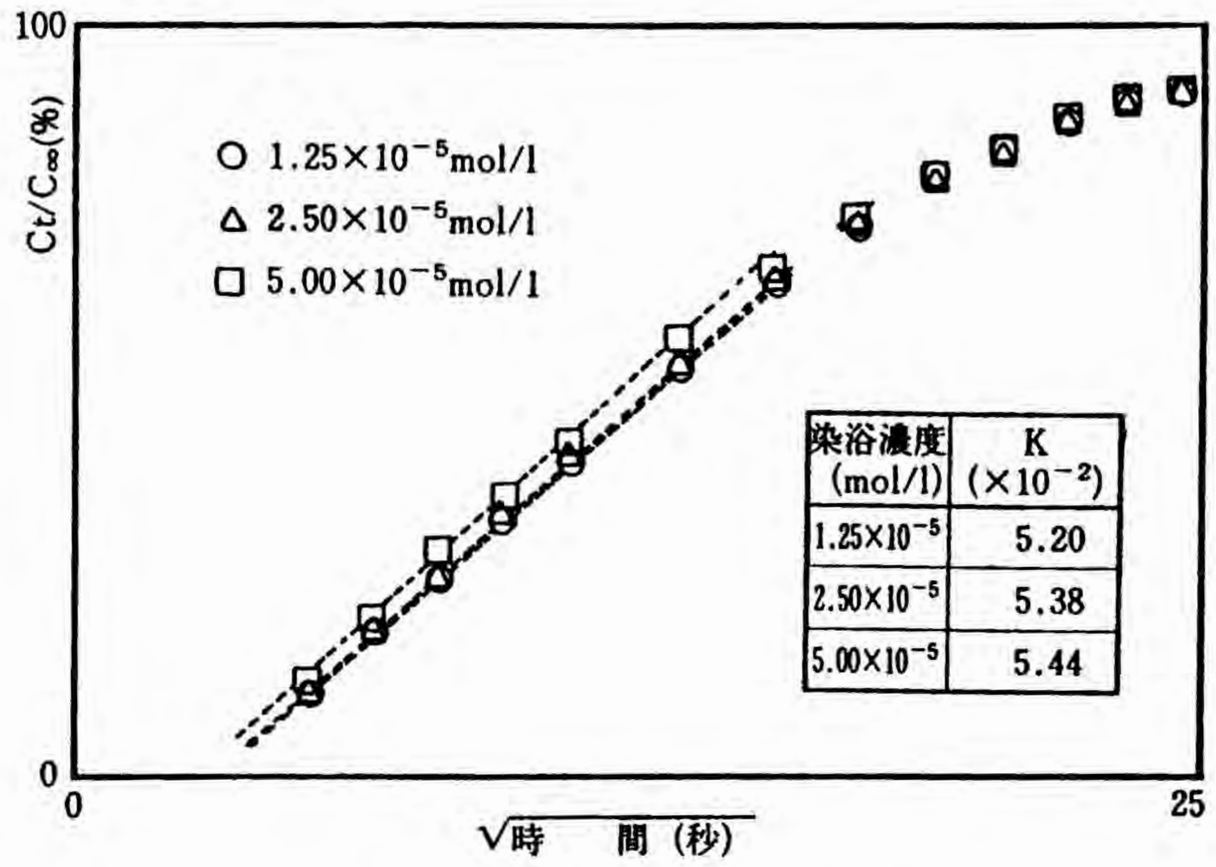
第２－１７図　Ct/C∞と$\sqrt{t}$の関係（Ｂ型）

２．３．３　染浴濃度が初期染色速度におよぼす影響

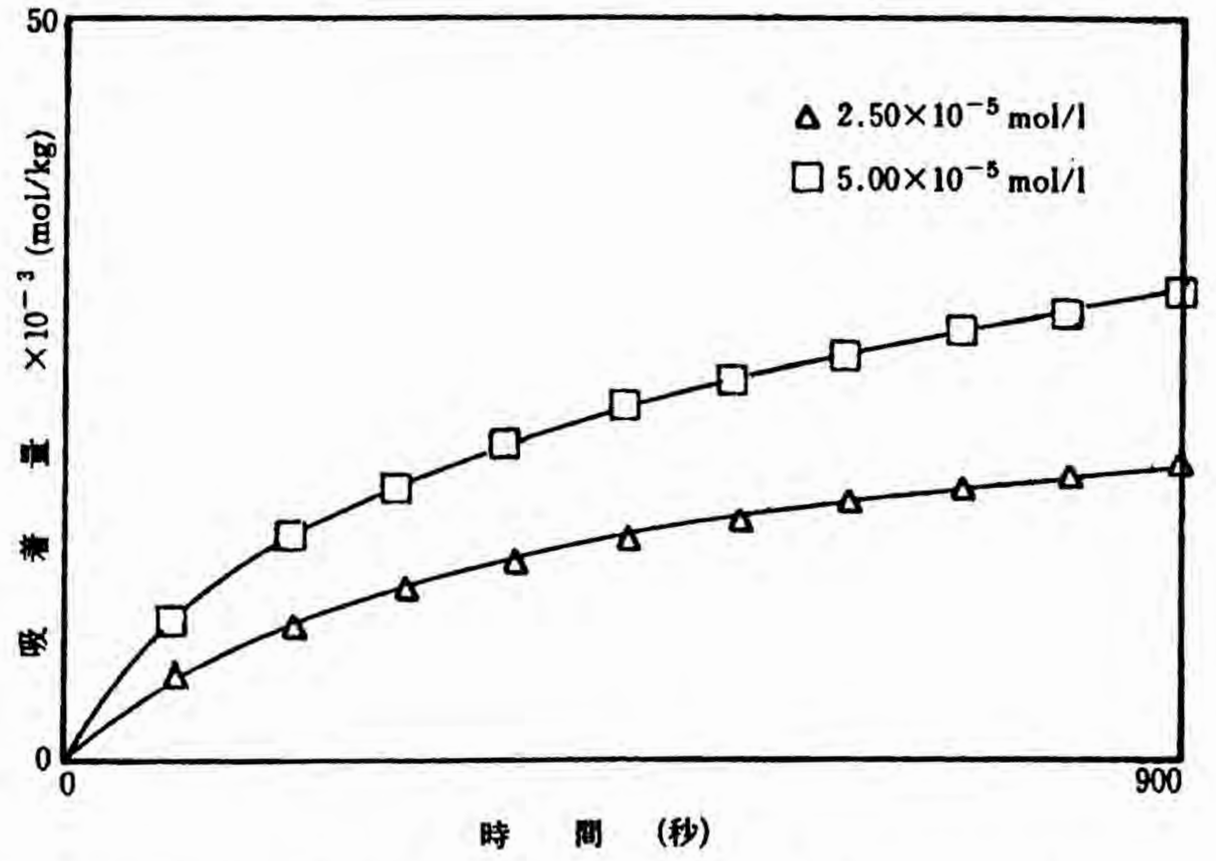
２．３．１項同様にして、Ａ型の測定装置を用いて求めた時間と吸着量の関係を第２－１８図に示した。これをもとにCt/C∞－$\sqrt{t}$のグラフを描いてみると第２－１９図のようになった。



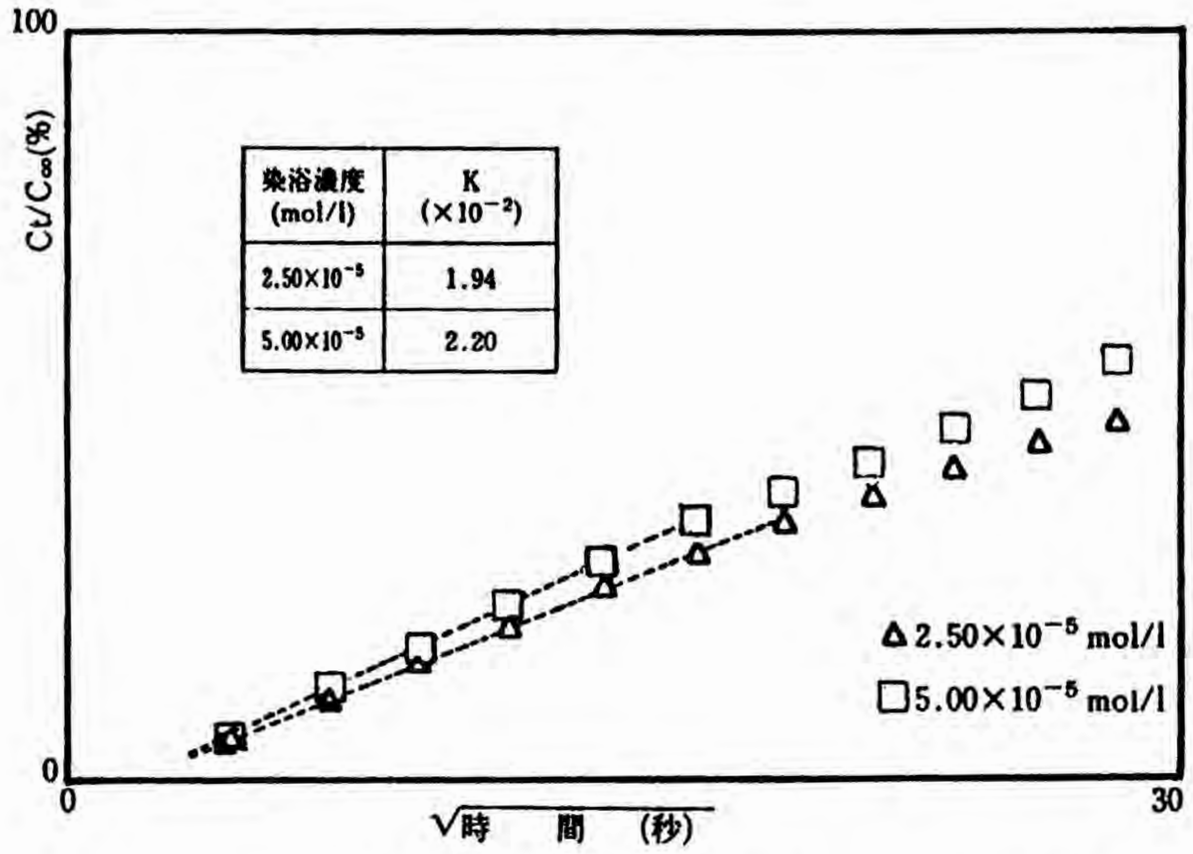
第２－１８図　染浴濃度が初期染色速度曲線におよぼす影響（Ａ型）



第２－１９図　Ｃｔ/Ｃ∞と√ｔの関係（Ａ型）



第２－２０図　染浴濃度が初期染色速度曲線におよぼす影響（Ｂ型）



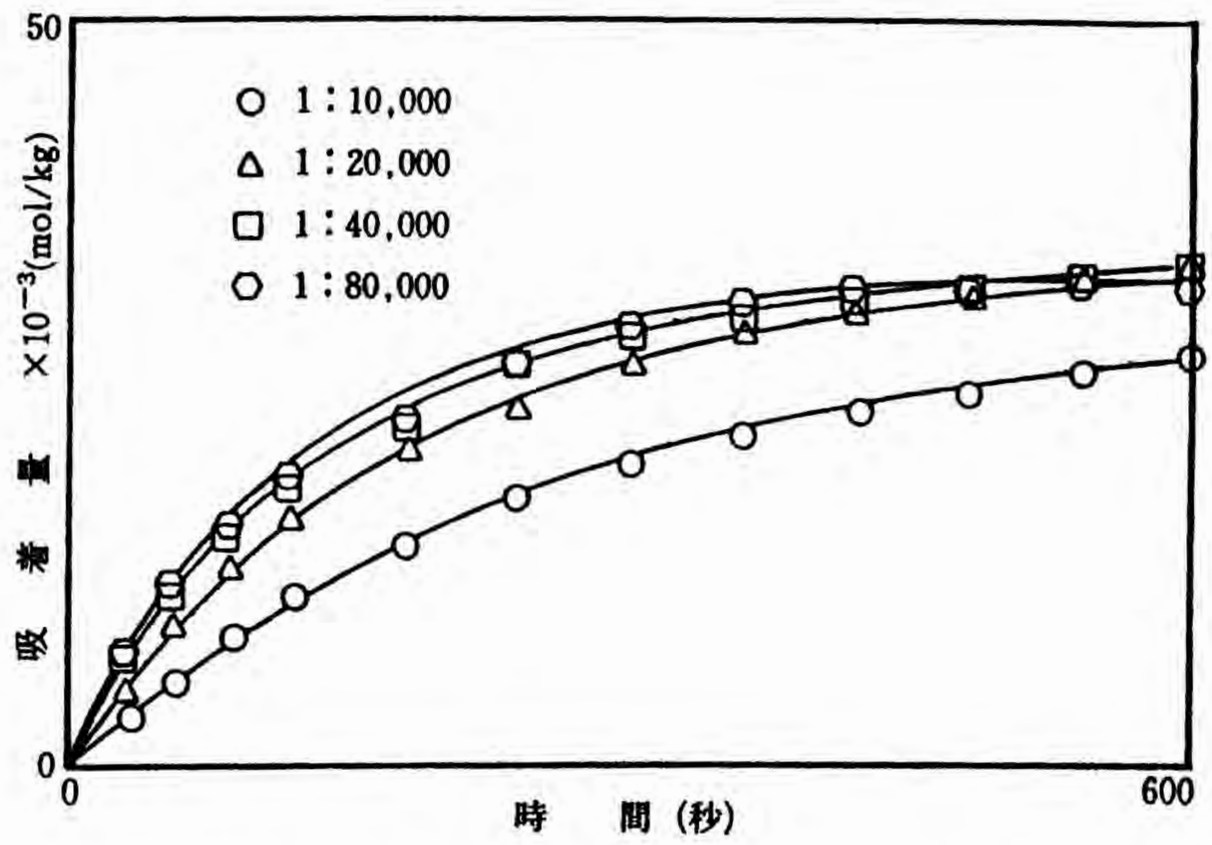
第２－２１図　Ｃt/Ｃ∞と√ｔの関係（Ｂ型）

またＢ型の測定装置を用いて求めた時間と吸着量の関係を第２－２０図に、Ｃt/Ｃ∞と√ｔの関係を第２－２１図に示した。

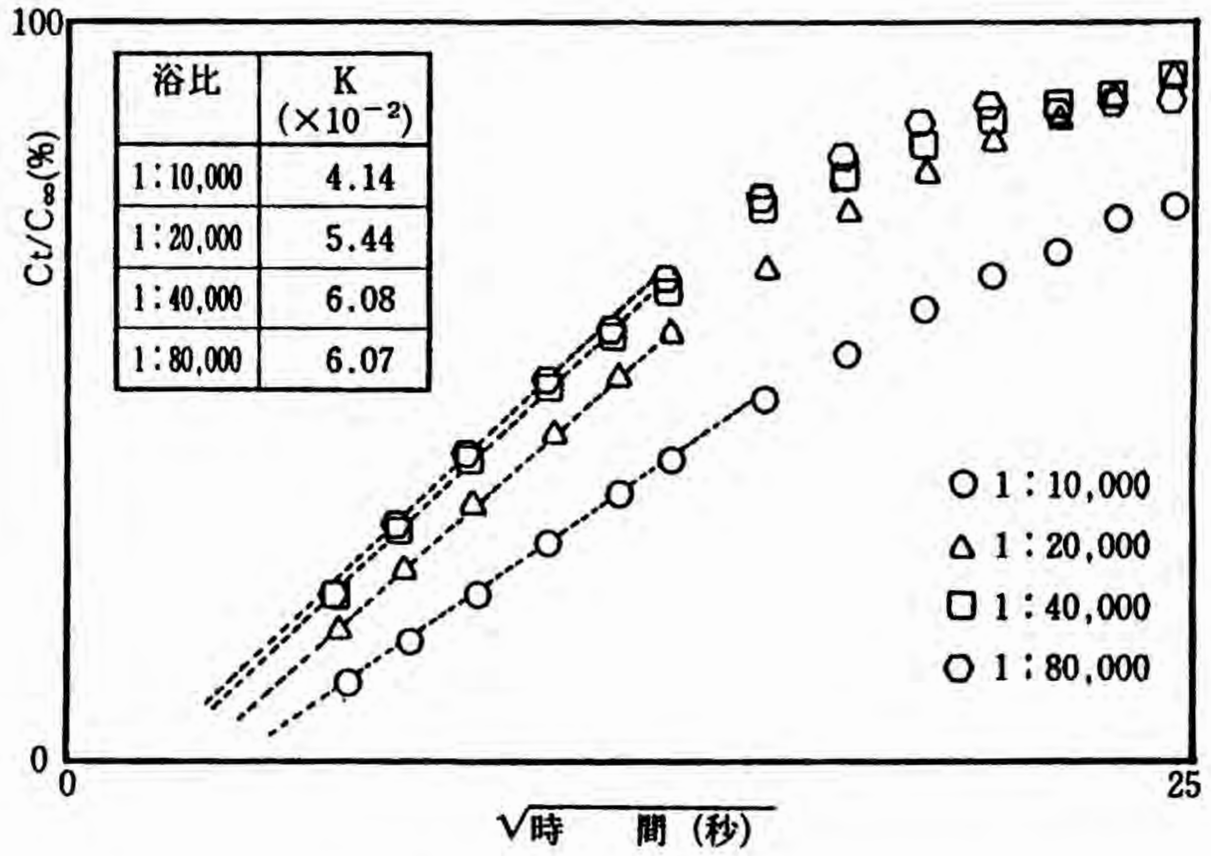
Ｂ型の測定装置を用いた場合は、浴比が1:3000と小さいためか染浴濃度の影響をわずかに受けるようであるが、Ｋ値（第２－１９，２１図内）に対する染浴濃度の影響は、アクリル繊維－カチオン染料[13]系の場合と同様に、大きくないことがわかった。

２．３．４　浴比が初期染色速度におよぼす影響

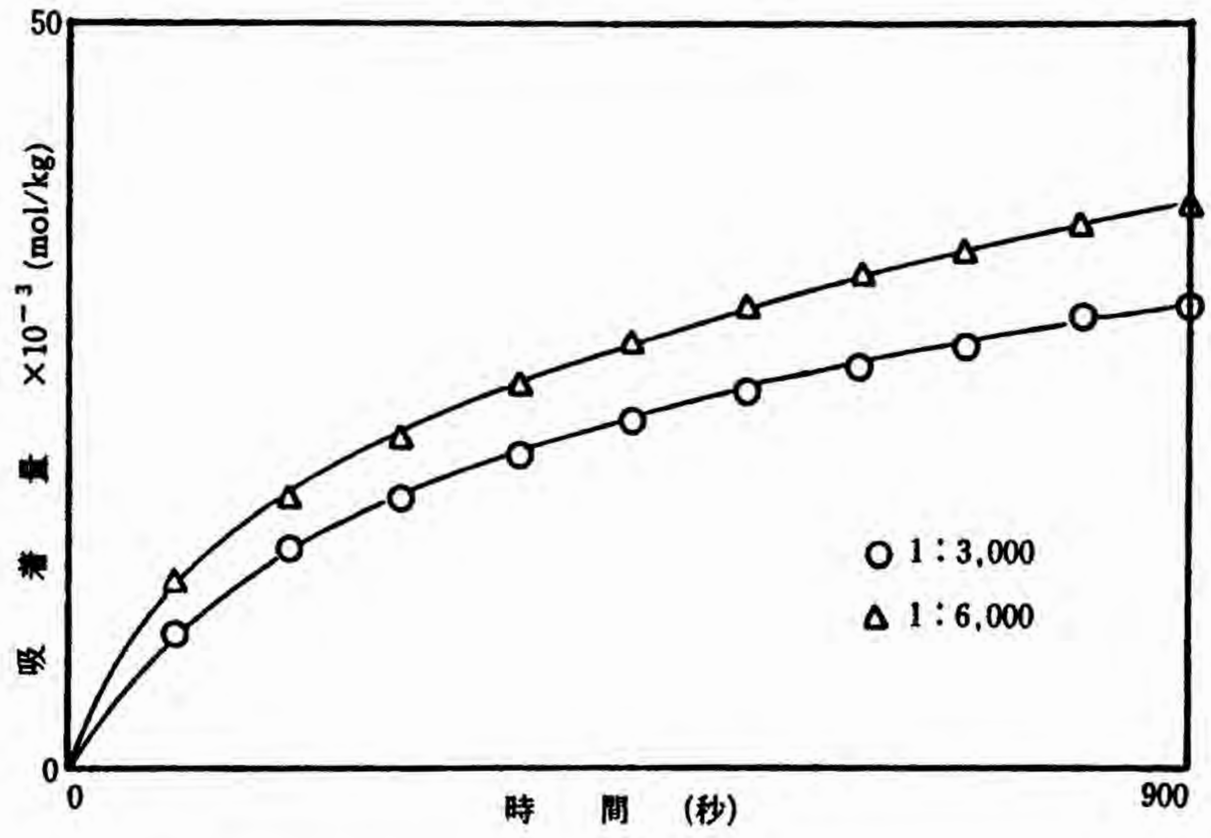
２．３．１項同様に、Ａ型の測定装置を用いて求めた時間と吸着量の関係を第２－２２図に示した。浴比が小さい（1:10,000）とＫ値（第２－２３図内）は小さいが、1:20,000



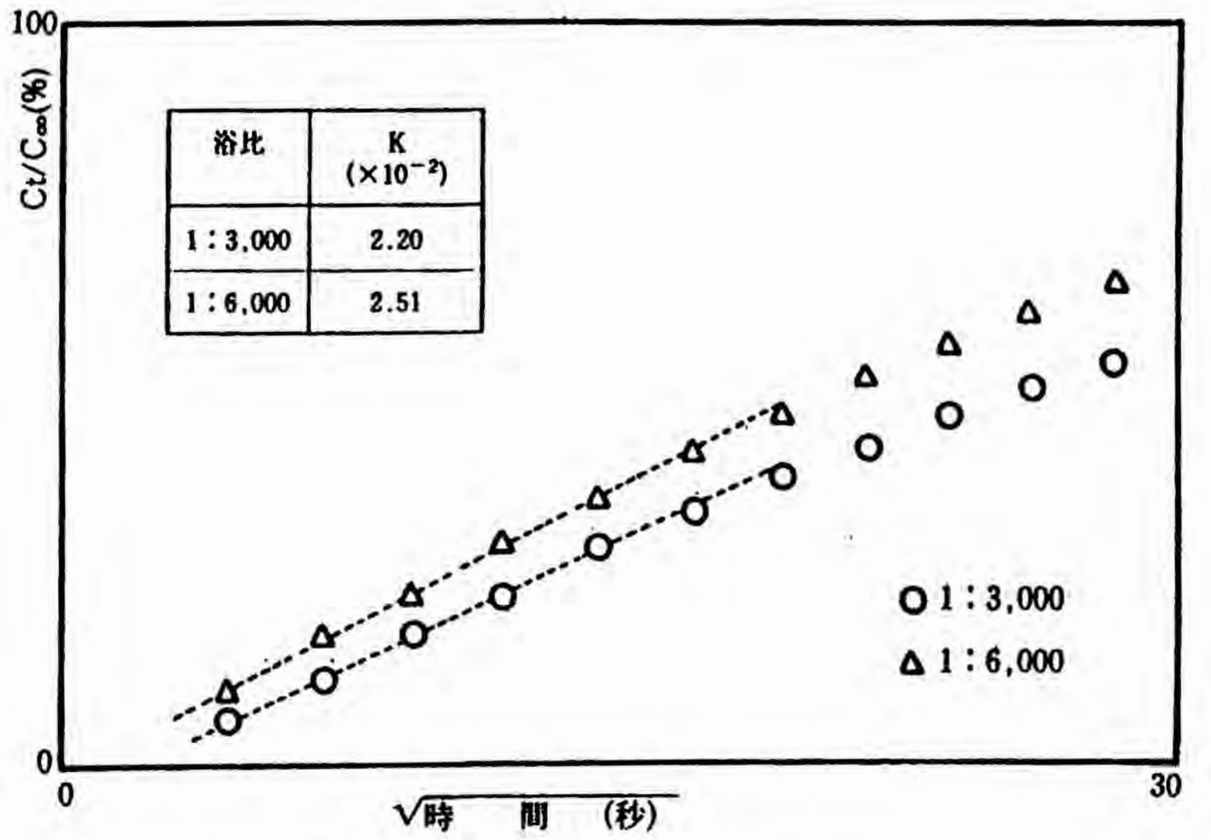
第２－２２図　浴比が初期染色速度曲線におよぼす影響（Ａ型）



第２－２３図　Ｃｔ/Ｃ∞と√ｔの関係（Ａ型）



第２－２４図　浴比が初期染色速度曲線におよぼす影響（Ｂ型）



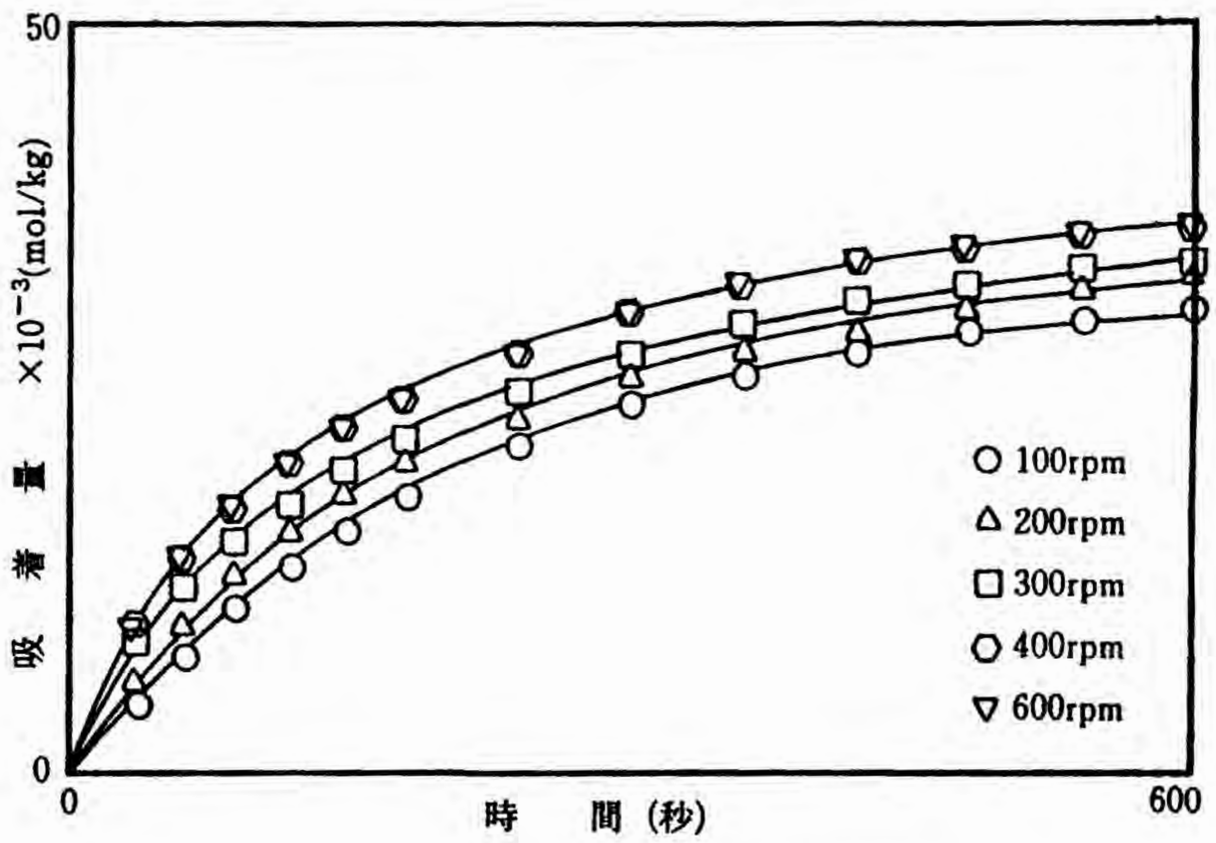
第２－２５図　Ｃｔ/Ｃ∞と√ｔの関係（Ｂ型）

以上になれば浴比の染色速度におよぼす影響は大きなものではなかった。

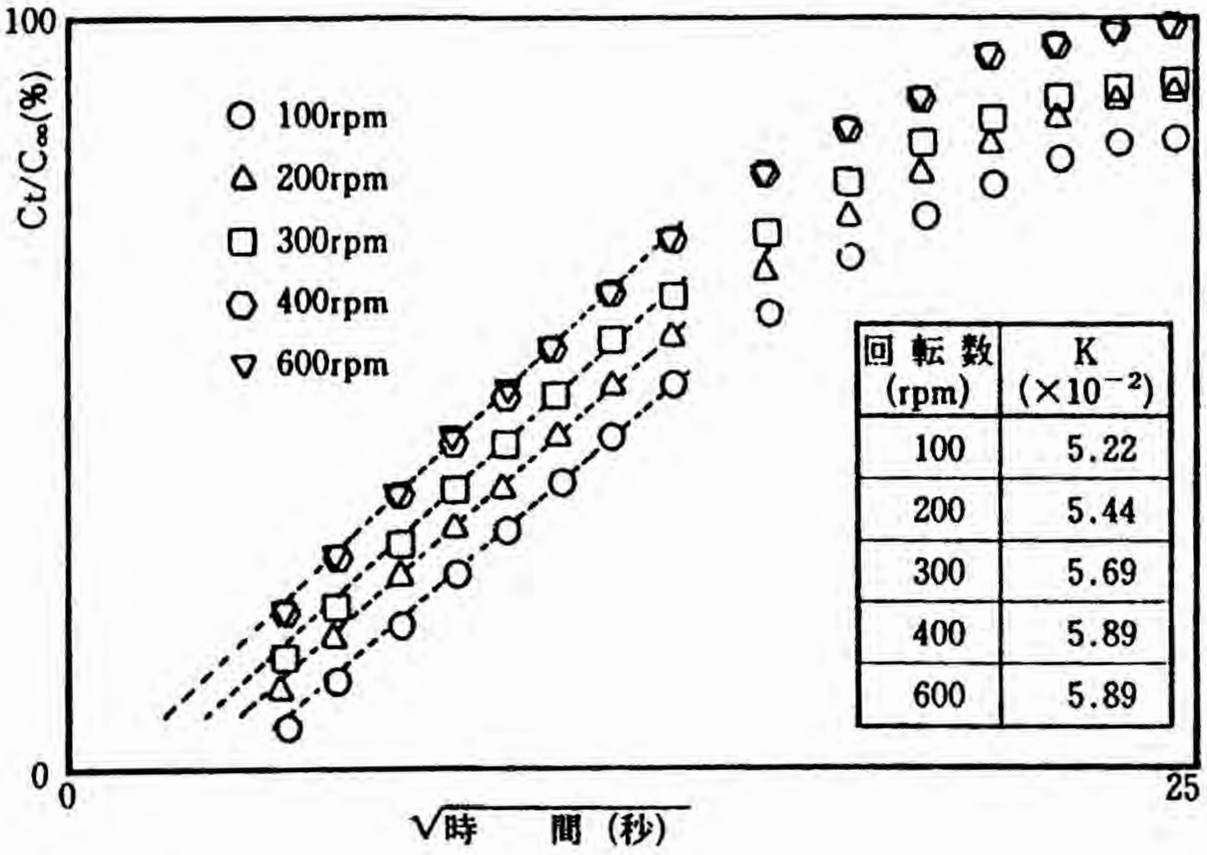
B型の測定装置を用いて求めた速度曲線を第２－２４図に、第２－２５図にはCt/C∞と$\sqrt{t}$の関係を示した。これらを見てみると、A型を用いた時と同様に、浴比の大きい方がK値（第２－２５図内）はわずかに大きかった。

２．３．５　染浴撹拌速度が初期染色速度におよぼす影響

A型測定装置を用いて、２．３．１項同様にして求めた時間と吸着量の関係を第２－２６図に示した。これをもとに、Ct/C∞－$\sqrt{t}$のグラフを描いてみると第２－２７図のようになり、K値は、撹拌速度の回転数の増加と伴に僅かづつ大きくなるが、400rpm以上では変わらなくなった。すなわち、撹拌による影響は小さいことがわかった。



第２－２６図　染浴撹拌速度が初期染色速度におよぼす影響（A型）



回転数 (rpm)	K (×10⁻²)
100	5.22
200	5.44
300	5.69
400	5.89
600	5.89

第２－２７図　Ct/C∞と$\sqrt{t}$の関係（A型）

第3節　結　　言

第１章で述べたように、絹繊維の染色の初期における吸着挙動を定量的に捉える目的で二つの測定装置を試作した。一つは、パーソナルコンピューターと連動させた可視分光光度計に取り付けたミクロフローセルに、染色が進むに伴い濃度変化する染液（残浴）を定流量ポンプで循環させ、その吸光度変化から絹繊維への酸性染料の吸着量を求めようとする装置（Ａ型）であり、いま一つは、ミクロフローセルの代わりに、電子冷熱式恒温セルホールダーを取り付け、一般に使用される光路長10㎜の角型吸収セルを用いて、その中で染色を行いＡ型の測定装置の場合と同様に、染色の進行に伴なって起こる染液の濃度変化を求め、絹繊維への吸着量を求めようとする装置（Ｂ型）である。

これら装置の測定条件について検討した結果、ミクロフローセルを用いたＡ型の場合は送液遅れによるデータ補正やフローセル内への気泡の混入によるデータの乱れなどの欠点が観察されたが、染色槽に戻される染液は非常に僅かなもの(3.65ml/min)であり、フローセルを用いた染色速度測定装置によくみられる欠点である染浴濃度・温度への影響[11]はみられなかった。一方、角吸収セルを用いたＢ型の場合はそれらの欠点は解決され、試料・染浴とも僅かで済むという利点はあるが、浴比の設定範囲がある程度制限されるなどの、また新たな短所が観察された。

しかし、本章で試作検討した二つの等温初期染色速度測定装置は、以下に示す染色速度測定装置に要求される条件[5]を満足しているものと考えられる。

1)　連続的な測定が可能なこと.

2)　染浴の撹拌が均一なこと.

3)　染浴の撹拌速度が変えられること.

4)　染浴温度が処理中規定温度に保たれること.

5)　実験処理の操作が容易なこと.

そこで、染浴温度・染浴ｐＨ・染浴濃度・浴比・染浴撹拌速度などの測定条件を変化させ、初期染色速度におよぼす影響について検討した結果は、どちらの装置を用いても同様の傾向がみられ、染浴温度や小さい浴比は、Ｋ値に影響をおよぼしたが、染浴濃度およびｐＨも３～４の場合はそれほど大きな影響をおよぼさなかった。更に、染浴の撹拌速度も本研究で設定した範囲内では、大きな影響をおよぼさなかった。

また、どの測定項目においても、秒単位での絹繊維への染料の吸着挙動を定量的に、リ

アルタイムで測定可能なことがわかり、酸性染料の絹繊維への吸着は、染色開始と同時に速やかに起こり、ほぼ10分位で飽和吸着量近くまで達することが明らかになった。

更に、得られた染色速度曲線から各測定時間における吸着量の飽和吸着量に対する比を求め、時間の平方根との関係を求めてみると、染色の初期において直線関係を与えることがわかった。この直線の傾きは、染料分子が絹繊維の非晶領域内へ侵入していく様子を示しているものと考えられるため、この直線の勾配を数値化することは、染色の初期過程における染料と繊維の動的関係を推測するのに有効な手法であると思われる。

すなわち、測定温度や試料形態を厳密に規定し、ｐＨ３～４で充分大きな浴比を用いて測定を行えば、絶対値は求まらないにしても、従来用いられてきた染色性考察のための熱力学的手法では測定し得なかった、染色の初期過程における染料分子の絹繊維内での拡散の様子を、等温吸着平衡などの測定結果と合わせて、比較検討することが可能になることがわかった。

文　　献

1) 麓　泉；光ファイバーによる染浴の直接測色，繊学誌，３９，T-260（1982）

2) 中嶋哲生，奥田　勇，清水慶昭，四方正義，木村光雄；ﾐｸﾛﾌﾛｰｾﾙを用いた初期染色速度の測定に影響を及ぼす諸条件について，光華女短大研究紀要，２５，25（1987）

3) 日立計測器サービス株式会社編：228A型ダブルビーム分光光度計取扱説明書，(1984)

4) 中嶋哲生，奥田　勇，清水慶昭，四方正義，木村光雄；吸収セル内での初期染色速度の測定に影響を及ぼす２～３の染浴条件，光華女短大研究紀要，２６，11（1988）

5) 浦畑俊博；染色実験装置（速度），染色工業，１２，223（1964）

6) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究社（大阪），p.58-106（1981）

7) J.Crank ; The Mathematics of Diffusion,Oxford Univ.Press,England, p.66(1956)

8) 高島直一，生源寺治雄，根本嘉郎訳；染色の物理化学（T.Vickerstaff 著），丸善（東京），p.120（1961）

9) 中村明子，伊藤文子；詳解ＢＡＳＩＣ演習，共立出版（東京），p.103（1981）

10) 例えば，

高島直一，生源寺治雄，根本嘉郎訳；染色の物理化学（T.Vickerstaff 著），丸善（

東京），p.123（1961）

黒木宣彦；染色理論化学，槇書店（東京），p.115（1966）

関戸　実，森田全三；高分子工学講座　12　化学繊維の染色と加工（高分子学会編），地人書館（東京），p.127（1966）

清水　融；新染色加工講座　4　染色・堅ろう性の理論（日本学術振興会染色加工第120 委員会編），共立出版（東京），p.142（1972）

木村光雄；染浴の基礎物理化学，繊維研究社（東京），p.89（1979）

浅見博三；染色の科学（近藤一夫監修），建帛社（東京），p.86（1980）

など

11）木村光雄，清水慶昭，中嶋哲生；第２８回染色化学討論会要旨集（1986）

12）黒木宣彦；染色理論化学，槇書店（東京），p.323（1966）

13）柳瀬俊郎，安芸元幸；新染色加工講座　4　染色・堅ろう性の理論（日本学術振興会染色加工第120 委員会編），共立出版（東京），p.196（1972）

第３章　絹の酸性染料による染色に影響をおよぼす諸因子に関する研究

1．緒　　言

絹繊維は、昆虫である蚕の吐く分泌物を利用しているものであるから、品種の違いを始めとして、蚕期・繭層部位の違い等による、その繊維固有の先天的な諸性質の僅かな差異を有する。またその他に、養蚕・乾繭・繰糸・撚糸・製織・精練等の極めて細分化された多くの製造工程中に受ける、僅かに異なった処理条件による後天的な諸性質の差異とを混在している[1]。

そこで、本章では、染料吸着量に影響を及ぼす因子となり得ると考えられる幾つかの条件を、養蚕から始まる絹繊維製品製造工程の内、養蚕・製糸・撚糸・製織・精練・精練後の各工程に設定し、各試料について、均染型酸性染料 C.I.Acid Orange 7（略号 O RⅡ）の等温初期染色速度を、前章において試作、検討を加えた二つの初期染色速度測定装置を用いて測定し、比較検討した。

すなわち、養蚕の工程においては、蚕品種の違いによる染色性[2]の変化を、製糸工程においては、繭層部位[3]および繰糸方法の違い[4]による染色性の変化とロート油[5]および硫酸化リシノール酸[6]の染色性に及ぼす影響を、撚糸・製織工程においては、伸長が染色性に及ぼす影響[7]を、精練工程においては、各種精練剤の違いによる染色性の変化[8]を、精練後においては、日光暴露[9]が染色性に及ぼす影響についてそれぞれ取り上げた。

また、常法による等温吸着平衡の測定も行い、それぞれから得られた結果を合わせて比較検討した。

2．実　　験

2．1　試料絹繊維・染料および試薬

蚕品種の違いによる染色性の相違を検討するために、原蚕種である支２１号・漢口赫繭満月並びにそれらの交雑種である支２１号×漢口赫繭・満月×漢口赫繭をそれぞれ同一

条件で桑葉育し、熱を加えずシリカゲルと脱酸素剤で乾燥した繭から得た生糸を用いた。

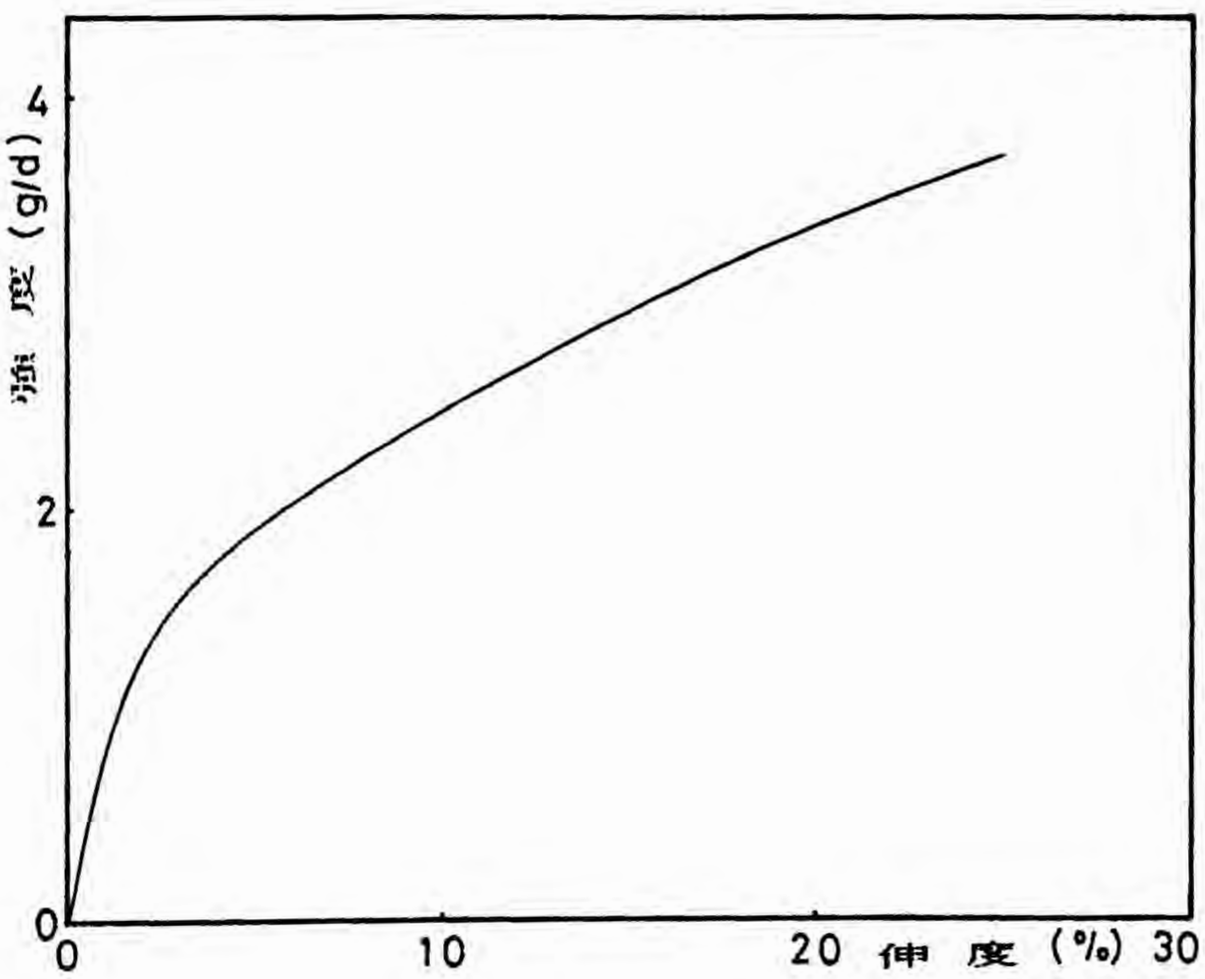
精練は10%o.w.f.炭酸ナトリウムと10%o.w.f.非イオン界面活性剤（ノニポール#200）の混合溶液を用いて、90～95℃で２時間行った。以下特に断らない限り同様に行った。

繭層部位による染色性の相違を検討するためには、綾宝×神輝から得られた繭の中から任意に２０粒選び、鍋煮繭法[10]で煮繭し、一周1.125mの検尺器を用いて繰れなくなるまで1粒繰りを行い、300回までの繭糸を外層、400～700回までを中層、800～1200回を内層繭糸として用いた。

繰糸方法の違いによる染色性の相違を検討するためには、支２１号から得られた繭を、座繰繰糸および多条繰糸したものを用いた。

ロート油および硫酸化リシノール酸が染色性におよぼす影響を検討するためには、現行蚕品種の繭より繰糸された生糸を、ロート油溶液（濃度５%o.w.f.）および硫酸化リシノール酸（濃度15%o.w.f.）に液温35℃、浴比1:20で４時間浸漬[11]した後、ろ紙で絞り率 100%にし、自然乾燥させたものを用いた。この硫酸化リシノール酸の結合硫酸量および固形分は、製造元（里田化工KK　京都市下京区）データによると、それぞれ 2.8%および38%のものである。

弾性限界点以上に伸長された生糸の染色性を検討するために用いた生糸は、諸桂から得られた繭を２０粒付けで座繰繰糸したものである。この生糸の強度－伸度曲線は第３－１図のようであった。このグラフよりみて、この試料生糸の弾性限界点以上と思われる試料



第３－１図　試料生糸（諸桂）の強度－伸度曲線

長の10%まで、東洋ボールドウィン社製万能引張試験機（ＳＴＭ－Ｔ－１００ＢＰ型）テンシロンを用いて伸長し、その状態で20℃・60%の室内において10分間にわたって保持し続けたものを試料として用いた。

各種精練剤による染色性の相違を検討するために用いた生糸は、現行蚕品種の繭から繰糸された繊度２８中のものである。精練剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、わせ藁灰汁（藁を燃やして未だ黒色の灰を採取し、その１２０ｇをイオン交換水８００ｍｌに一週間浸漬した上澄み液）の５種類を用いた。精練は、わせ藁灰汁を除く上記精練剤をいずれも10%o.w.f.使用し、そこに非イオン界面活性剤（ノニポール＃２００）を10%o.w.f.加え、浴比１:100で三角フラスコに還流冷却管を取り付け、９０～９５℃で２時間行った。

日光暴露絹糸の染色性を検討するための試料絹繊維としては、現行蚕品種の繭から繰糸して得た生糸を、これまで同様に10%o.w.f.の炭酸ナトリウムと10%o.w.f.の非イオン界面活性剤の混合溶液を用いて精練し、これを二分して一方を透明ポリ袋に入れ南向き窓ガラス越しに８月の１０日間太陽光に曝したものを用いた。あと一方は対照区として暗所に保存しておいたものを使用した。

染料としては、半井化学薬品KK製特級試薬OrangeⅡ(C.I.Acid Orange7)を用いた。また、助剤として、特級試薬の酢酸を用いて染浴のｐＨ調節を行った。

２．２　等温吸着平衡の測定

蚕品種の違いによる染色性の相違、各種精練剤による染色性の相違および日光暴露絹糸の染色性を検討するため染浴交換法[12-14]によって平衡吸着量を求めた。染浴は酢酸でｐＨ４に調整し、浴比 1:3,000，測定温度は60·70·80℃で、24時間染色（染浴は染色開始から１時間後と３時間後に、同温度、同浴比の新しい染浴と交換）を行った。乾燥後、その染色された絹繊維試料から10mgを正確に計り取り、そこに10mlのホルムアミドを入れ、60℃の恒温槽中で60分間振とうさせながら染料を抽出した。この操作をホルムアミドを新しく取り替え、数回繰り返した。この抽出液を集め一定量にボリュムアップし、それを比色定量することにより平衡吸着量を求めた。その他の実験区は、酢酸で染浴をｐＨ４に調整し、浴比 1:10,000 、測定温度40·50·60℃で24時間染色後、前述した様に、ホルムアミドによって染色絹繊維から染料を抽出し、その抽出液を比色定量することにより平衡吸着量を求めた。

２．３　等温初期染色速度の測定

硫酸化リシノール酸が染色性におよぼす影響では、前章において検討を加えた二つの染色速度測定装置の内、角吸収セルを用いるＢ型の装置で行い、測定開始より 900秒まで求めた。染浴は酢酸でｐＨ４に調整した濃度５×10^{-5}mol/l のものを用い、浴比は1:3,000、測定温度は40℃で行った。その他の実験区は、ミクロフローセルを用いるＡ型の装置で行った。測定条件は、染浴濃度５×10^{-5}mol/l 、測定温度40･50･60℃、染浴ｐＨ４、浴比1:20,000であった。また、染浴の撹拌速度は200rpmで行った。

２．４　試料生糸の引張試験

繭層部位による染色性の相違および繰糸方法の違いによる染色性の相違の検討に使用する生糸の、強度・伸度および初期引張抵抗度を、東洋ボールドウィン社製万能引張試験機（ＳＴＭ－Ｔ－１００ＢＰ型）テンシロンを用い、ＪＩＳ　Ｌ　１０７３－１９７７により求めた。

２．５　絹繊維中のロート油および硫酸化リシノール酸の残留確認実験

ロート油溶液および硫酸化リシノール酸に浸漬した生糸の精練後におけるロート油および硫酸化リシノール酸の残留を確認するため、ｐH7.5 に調整した炭酸ナトリウム溶液を用いて、浴比１:200、温度90～95℃で２時間抽出し、その抽出液を濃縮し、近紫外域の吸収スペクトルを測定し、コントロールのものと比較することにより確認した。

３．結果および考察

３．１　蚕品種の違いによる染色性の相違

３．１．１　等温吸着平衡の測定結果

それぞれの試料についての測定結果の例を、第３－２図～第３－３図に示した。これらの結果から、ラングミュア型の吸着等温線の場合に用いられる、Gilbert-Rideal[15]の式（１）を用いて算出した標準親和力（$-\Delta\mu^{\circ}$）、並びに式（２）のScatchard's plot[16]から求めた飽和値（$[S]_f$）、さらに$-\Delta\mu^{\circ}$の温度変化から得られた吸着熱（$-\Delta H^{\circ}$）の値をそれぞれ第３－１表に示した。

$$-\Delta\mu^{\circ} = 2 \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2R \cdot T \cdot \ln [D]_s \qquad (1)$$

$$[D]_f / [D]_s = [S]_f \cdot K - K \cdot [D]_f \qquad (2)$$

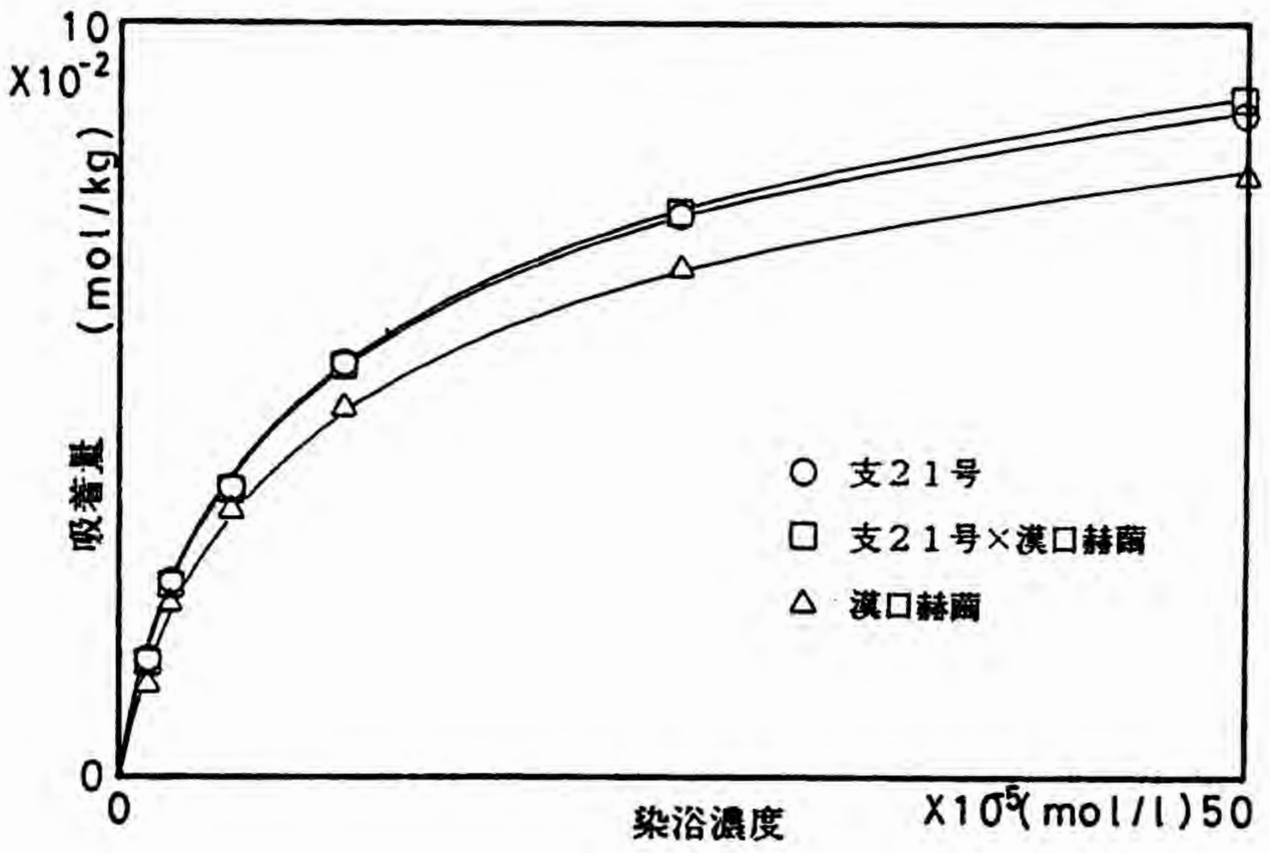
ただし　R：気体定数

T：絶対温度

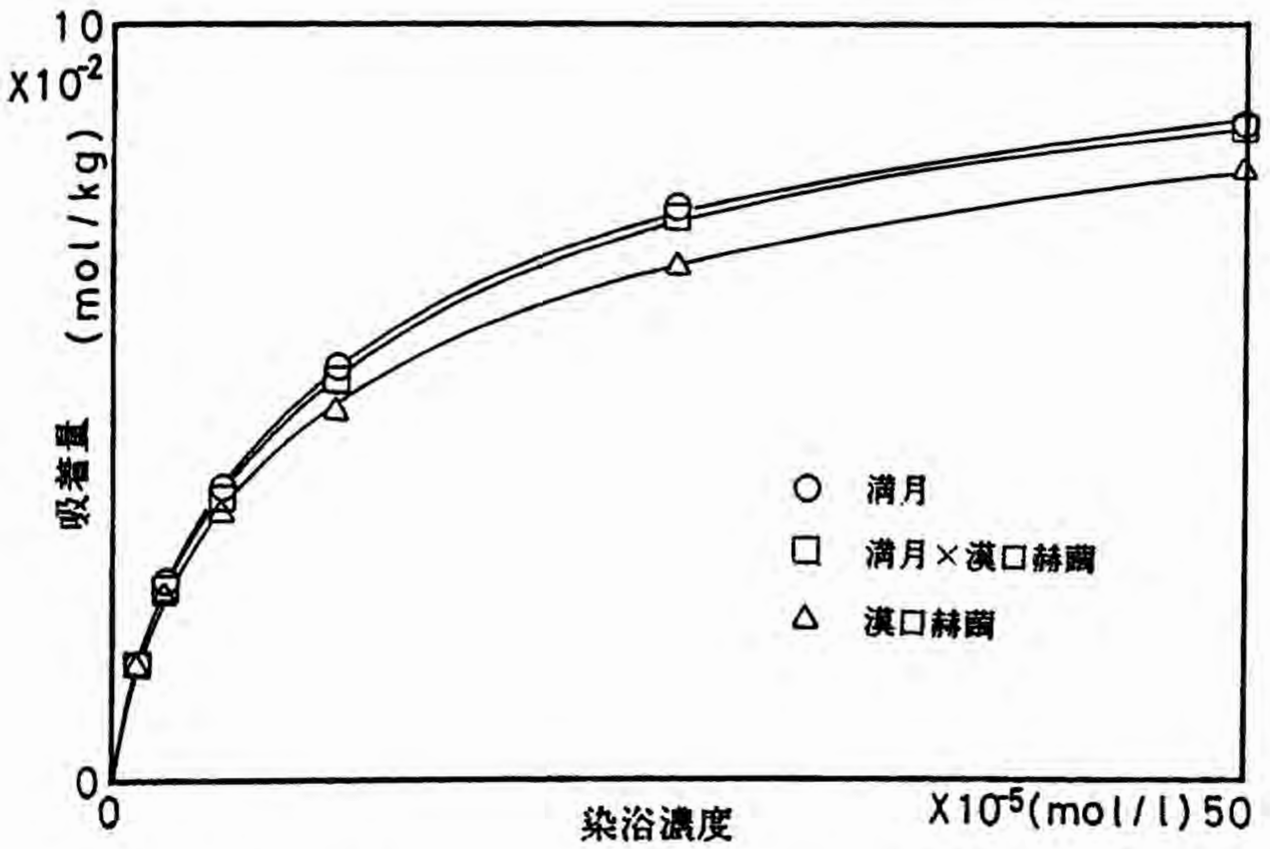
θ：$[D]_f / [S]_f$（$[D]_f$：平衡吸着量，$[S]_f$：飽和値）

$[D]_s$：染浴中の染料濃度

K：定数



第３－２図　６０℃における各品種の吸着等温線（Ⅰ）



第３－３図　６０℃における各品種の吸着等温線（Ⅱ）

第３－１表　各品種に対するC.I.Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

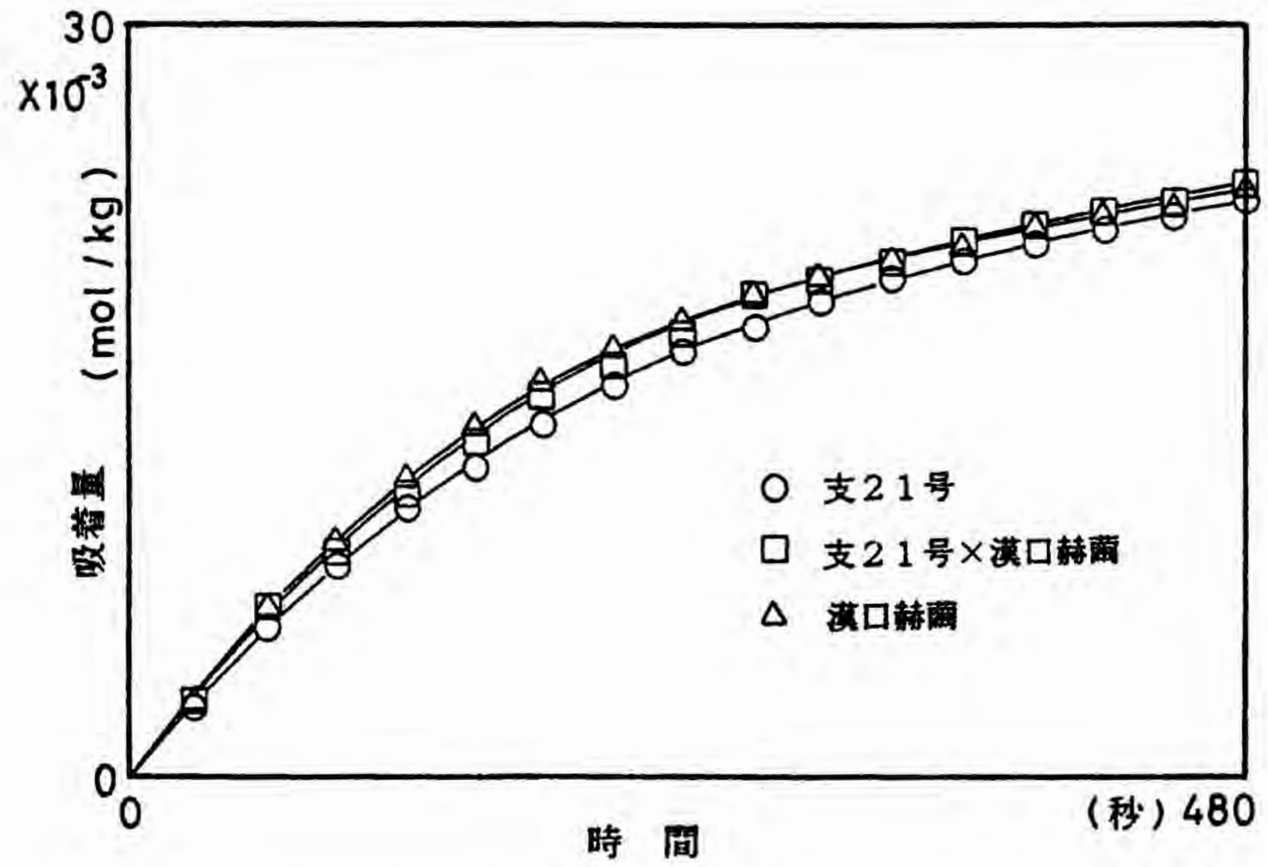
品種名（練り減り率）（直径）	測定温度（℃）	飽和値 $[S]_f$（$\times 10^{-2}$ mol/kg）	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$（kcal/mol）	吸着熱 $-\Delta H^\circ$（kcal/mol）
支２１号（18.9 %）（1.32 $\times 10^{-3}$ cm）	60	9.60	12.7	16.0
	70	9.60	12.6	
	80	9.75	12.5	
支21号×漢口赫繭（19.6 %）（1.32 $\times 10^{-3}$ cm）	60	9.70	12.6	15.9
	70	9.80	12.6	
	80	9.95	12.4	
満月（17.1 %）（1.22 $\times 10^{-3}$ cm）	60	9.65	12.7	16.1
	70	9.80	12.5	
	80	9.80	12.5	
満月×漢口赫繭（18.7 %）（1.24 $\times 10^{-3}$ cm）	60	9.80	12.6	16.0
	70	9.90	12.4	
	80	10.10	12.4	
漢口赫繭（18.6 %）（1.20 $\times 10^{-3}$ cm）	60	9.35	12.4	14.0
	70	9.40	12.5	
	80	9.60	12.3	

これらの結果をみると、漢口赫繭が他に比べ、標準親和力には有意と言えるほどの差はなかったが、飽和値・吸着熱の値は小さかった。また、今回は逆交雑の調査を行っていないため断定はできないが、ここで用いた交雑種についての吸着等温線の形や標準親和力・吸着熱などの値は雌の値に近いものであった。

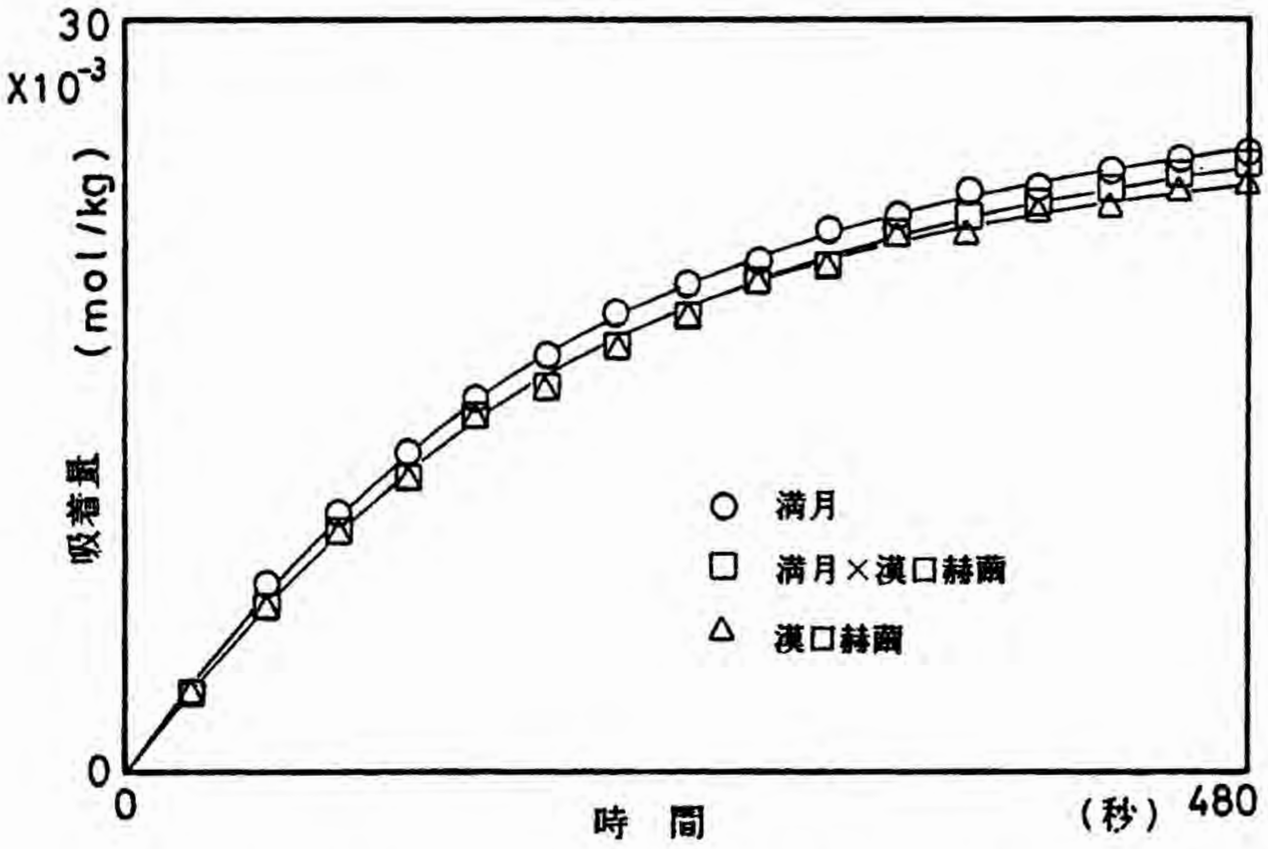
３．１．２　等温初期染色速度の測定結果

測定開始より 480秒までの結果の例を第３－４図～第３－５図に示した。いずれの場合も、吸着は染色開始より速やかにおこり、その後徐々に吸着量は増加していく。

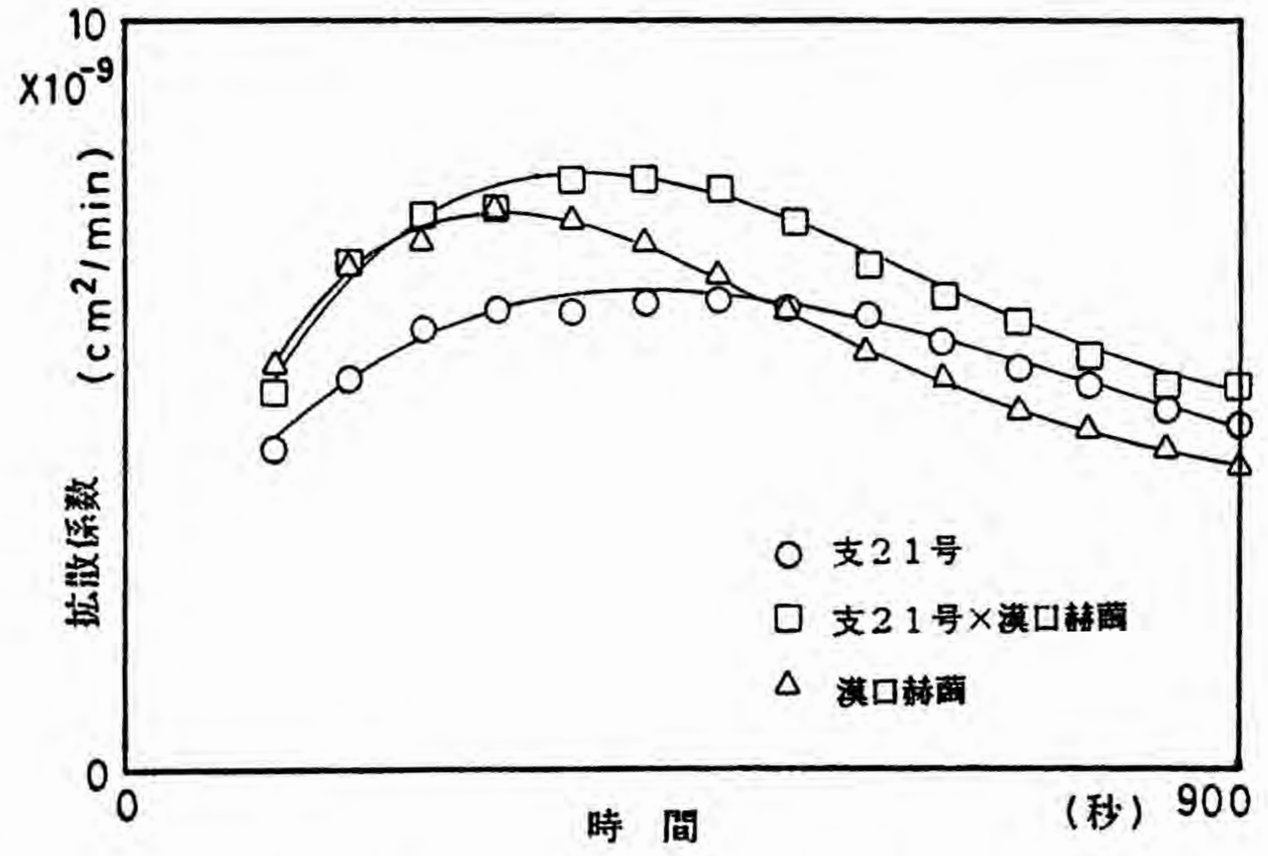
三原蚕種およびそれぞれの交雑種についての60℃における等温初期染色速度曲線の形を比較してみると、支２１号が最も低く満月が最も高いが、それらの差は時間の経過と共に



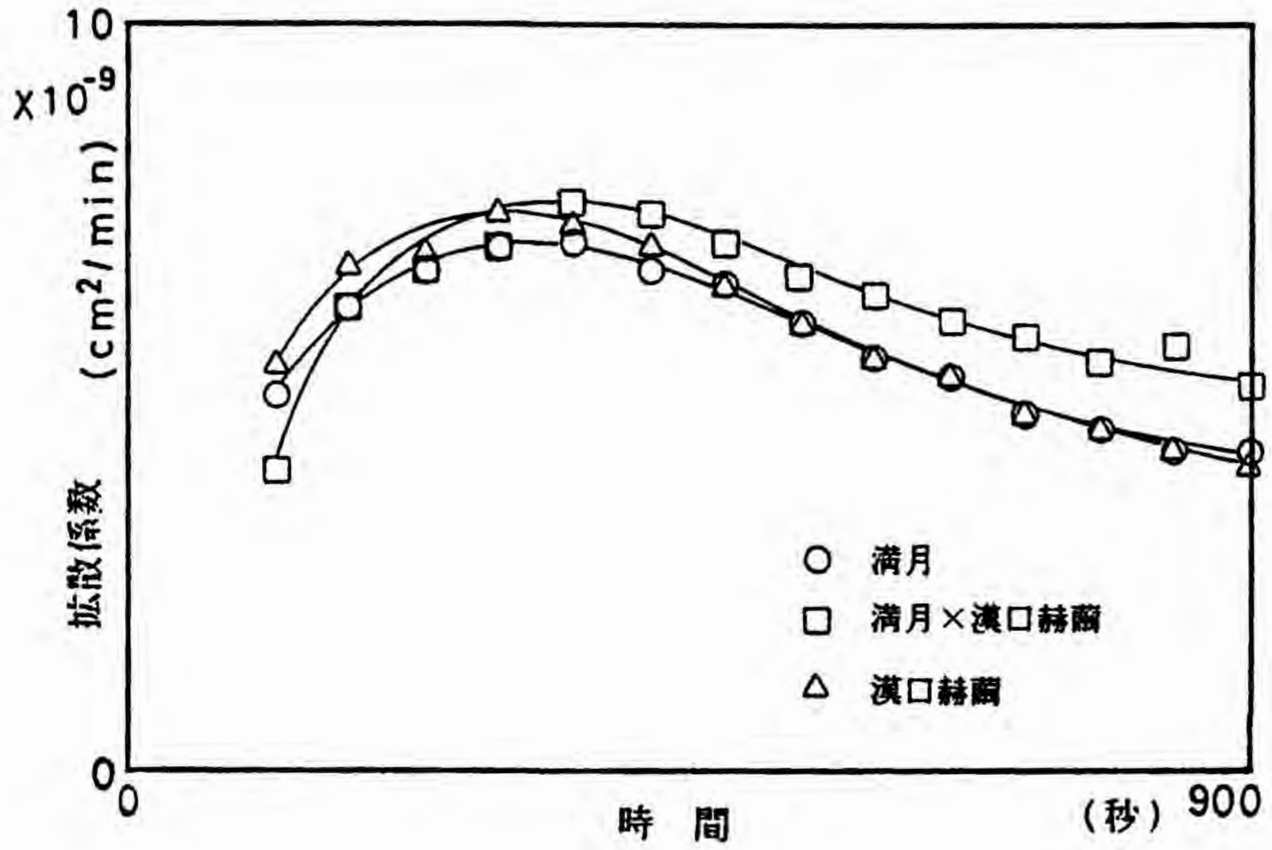
第３－４図　６０℃における各品種の初期染色速度曲線（Ⅰ）



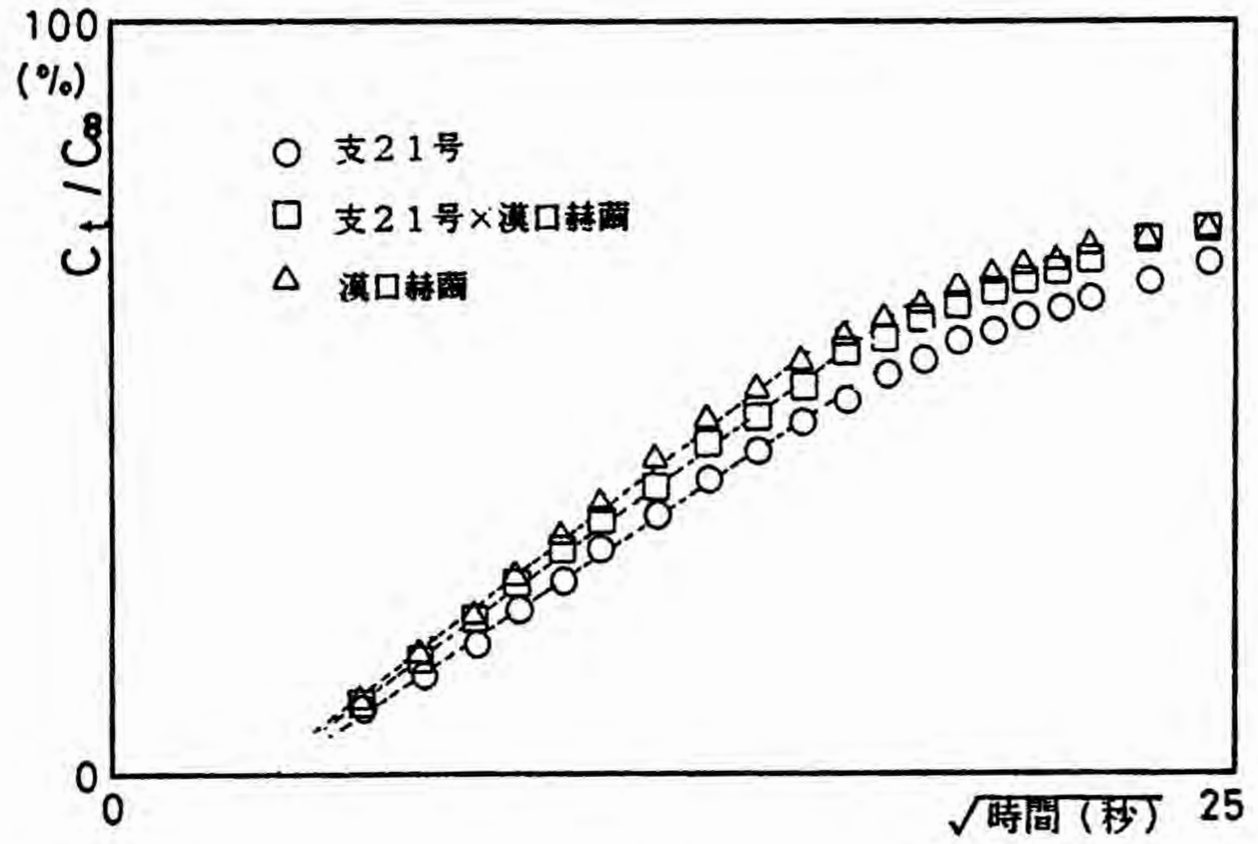
第３－５図　６０℃における各品種の初期染色速度曲線（Ⅱ）



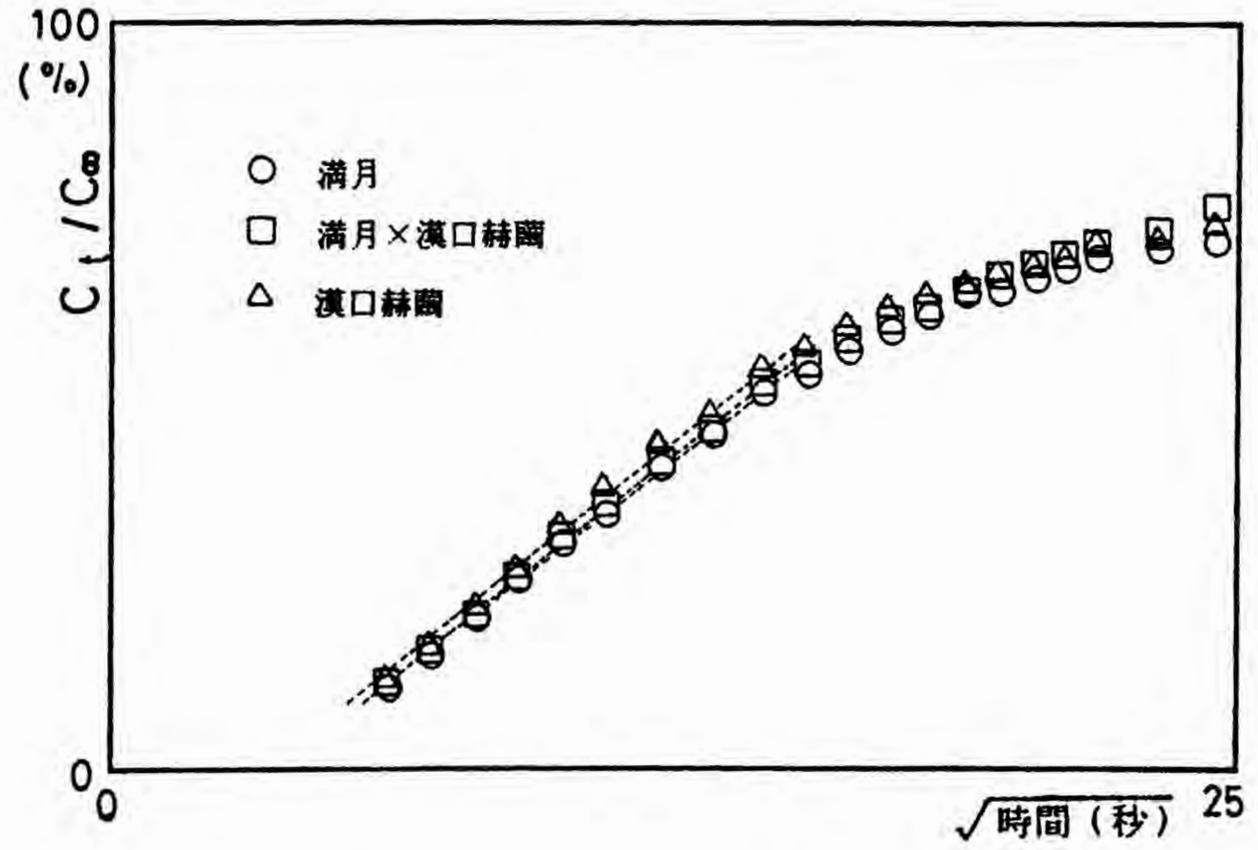
第３－６図　６０℃における各品種の拡散係数と時間の関係（Ⅰ）



第３－７図　６０℃における各品種の拡散係数と時間の関係（Ⅱ）



第３－８図　６０℃における各品種のＣｔ/Ｃ∞と√ｔの関係（Ⅰ）



第３－９図　６０℃における各品種のＣｔ/Ｃ∞と√ｔの関係（Ⅱ）

小さくなっていく。また、交雑種については等温吸着平衡の場合とは逆に、いずれも雄であく漢口赫繭に近い値を示した。

このように、品種の違いによる等温初期染色速度の差異を、A型の染色速度測定装置で測定することが出来た。そこでこれらについて詳細に考察するため、前章同等にHillの式の近似式を用いて拡散係数Dと時間tの関係を求め、第3－6図～第3－7図に、またこの式中にあるCt/C∞と$\sqrt{t}$の関係を求め、第3－8図～第3－9図に示した。これらをみると、拡散係数Dは一定値をとらず、一つの山を持つ曲線を与え、またCt/C∞と$\sqrt{t}$のグラフ（第3－8図～第3－9図）はいずれも時間0(ゼロ)に外挿されず、拡散係数Dが極大値を示すのにほぼ相当する時間のところで屈曲点を有する直線を与えた。

そこで、この2つのグラフおよび等温平衡吸着の測定結果とを合わせて、蚕品種間の染料吸着量の相違を比較検討してみると、以下の様になるであろう。

すなわち、各蚕品種共に染着機構の根幹に違いがないのは当然ながら、吸着等温線の形や速度曲線の形にはそれぞれ若干の相違がみとめられた。特に初期染色速度については、いずれもCt/C∞－$\sqrt{t}$グラフのCt/C∞→0(ゼロ)への外挿値はほぼ同じながら、その後の屈曲点の様子にはかなりの差異が認められ、D－tグラフの形の相違をもたらしている。これらの事は、各品種の絹繊維の非晶領域の構造全体には大きな差異はなく、非晶領域の表面近くにある末端基の数や位置にはかなりの相違があることを示している。このことを、支21号・満月・漢口赫繭の3品種で考えてみると、漢口赫繭は非晶領域の割合が少し小さく、表面近くの構造が疎でサイトへの吸着が起こりやすい。これに対して、支21号は、非晶領域の表面近くの構造はやや密であるがサイトの数は多く、満月は両者の中間的な構造をとっているものと推測される。また、原蚕種と交雑種との測定値の比較から、交雑種の非晶領域全体の構造には雌の形質が、非晶領域の表面近くの疎密さには雄の形質が強く影響しているように見受けられた。

3．2　繭層部位による染色性の相違

3．2．1　試料生糸の引張試験の結果

得られた繊度糸の200回付近（平均繊度,2.87d）、500回付近（平均繊度,3.05d）、1000回付近（平均繊度,2.27d）の繭糸をそれぞれ、外層、中層、内層繭糸の代表として、東洋ボールドウィン社製万能引張試験機（STM－T－100BP型）テンシロンを用いて、JIS　L　1073－1977により引張試験を行い、強度・伸度および初期

引張抵抗度を求め、第３－２表に示した。その結果、従来の測定結果[17]同様に、強度および初期引張抵抗度は、内層が一番大きく、中層、外層の順に小さくなった。また逆に、伸度は外層が一番大きく、中層、内層の順に小さくなった。

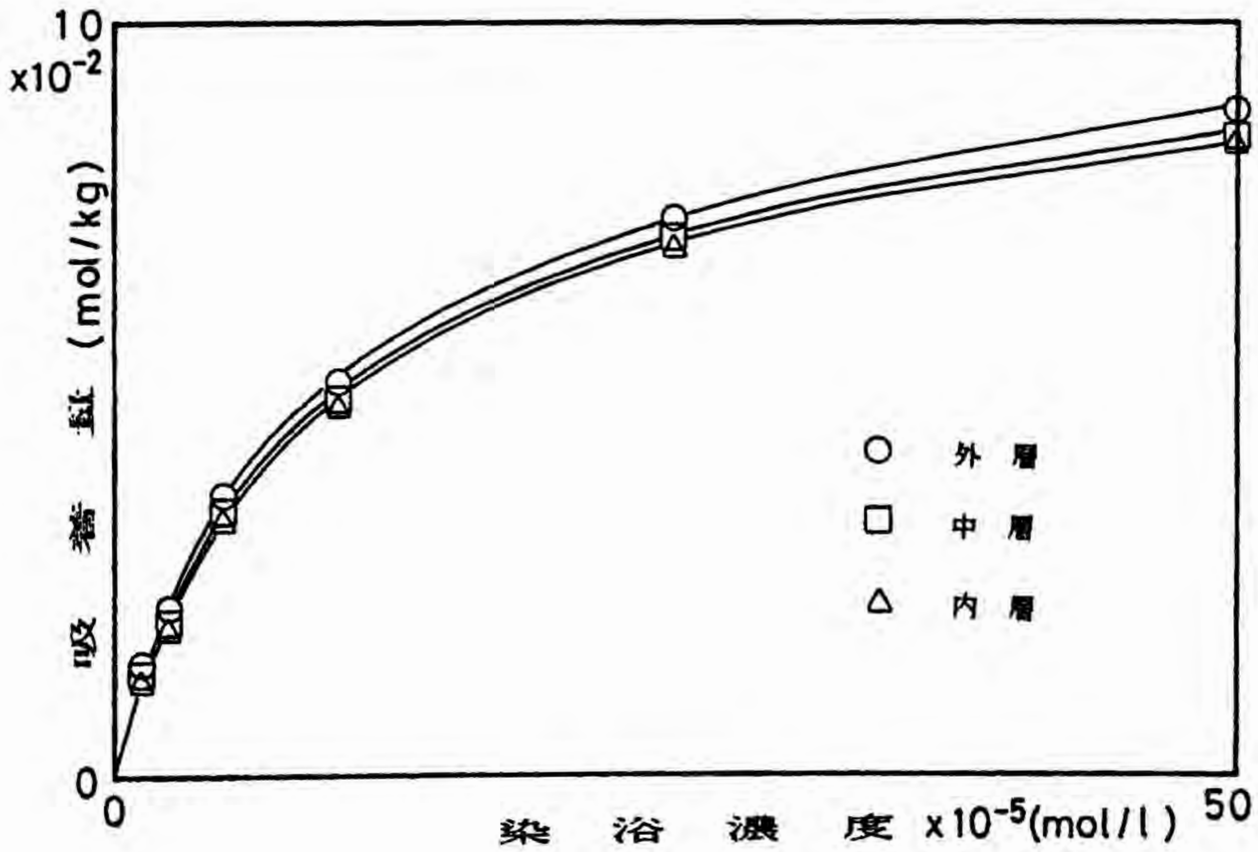
第３－２表　繭層部位別繭糸の物性値

繭層部位	強　度 (g/d)	伸　度 (%)	初期引張抵抗度 (g／d)
外　層	3．8	23.9	96．5
中　層	4．4	22.4	110．4
内　層	4．6	19.3	117．5

３．２．２　等温吸着平衡の測定結果

60℃における測定結果の一例を第３－１０図に示した。前項同様に他の測定温度の結果とから、吸着の標準親和力（$-\Delta\mu^\circ$）並びに飽和値（$[S]_f$）さらに$-\Delta\mu^\circ$の温度変化から吸着熱（$-\Delta H^\circ$）をそれぞれ求め、第３－３表に結果を示した。

これらの結果をみると、標準親和力・飽和値・吸着熱ともに、外層部の絹繊維の方が中、内層部の絹繊維よりも少し大きな値を示し、繭層部によって絹繊維は微細構造に差異のあることをうかがわせた。



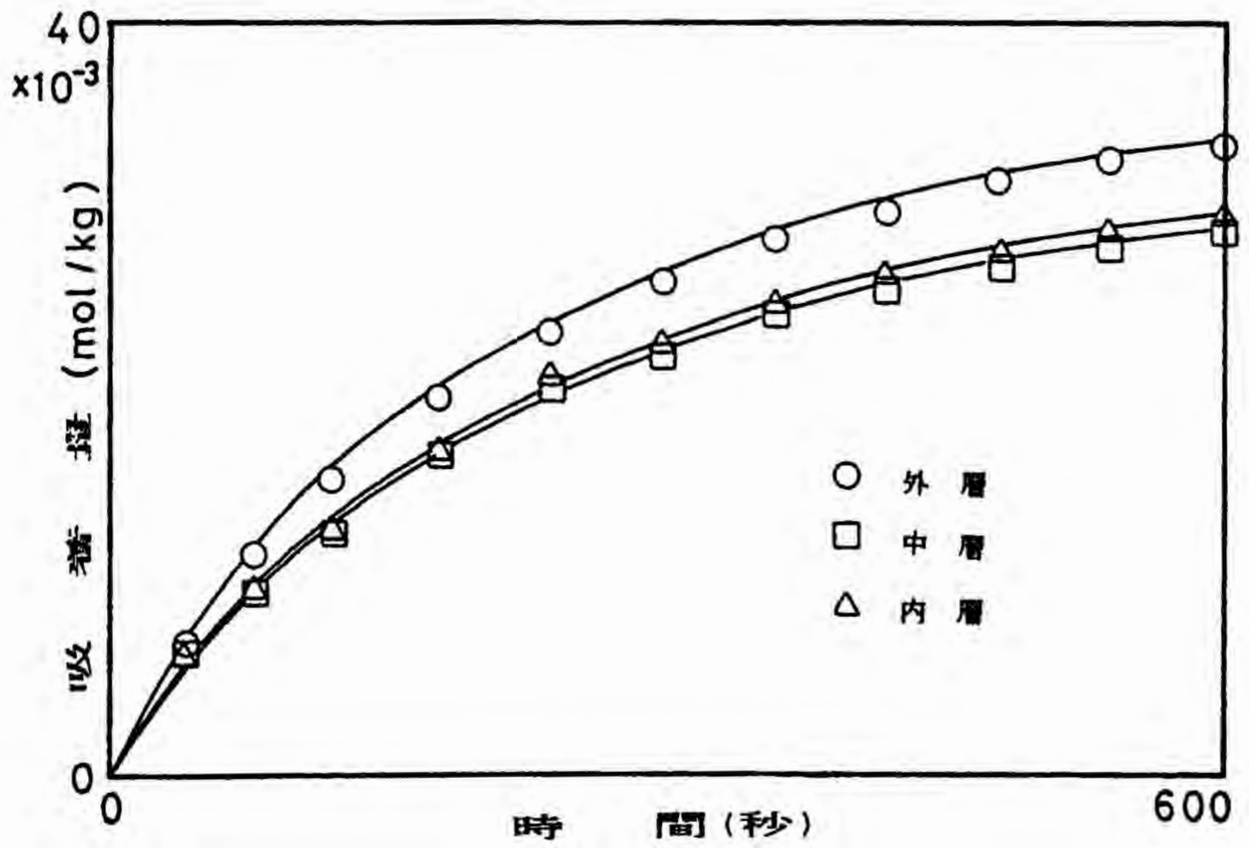
第３－１０図　60℃における各繭層部位の吸着等温線

第３－３表　各繭層部位に対するC.I.Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

繭層部位（練り減り率）	測定温度（℃）	飽和値 $[S]_f$（$\times 10^{-2}$ mol/kg）	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$（kcal/mol）	吸着熱 $-\Delta H^\circ$（kcal/mol）
外層（23.7％）	40	9.74	12.41	11.94
	50		12.43	
	60		12.44	
中層（17.3％）	40	9.64	12.28	11.19
	50		12.29	
	60		12.35	
内層（15.2％）	40	9.53	12.25	11.15
	50		12.29	
	60		12.32	

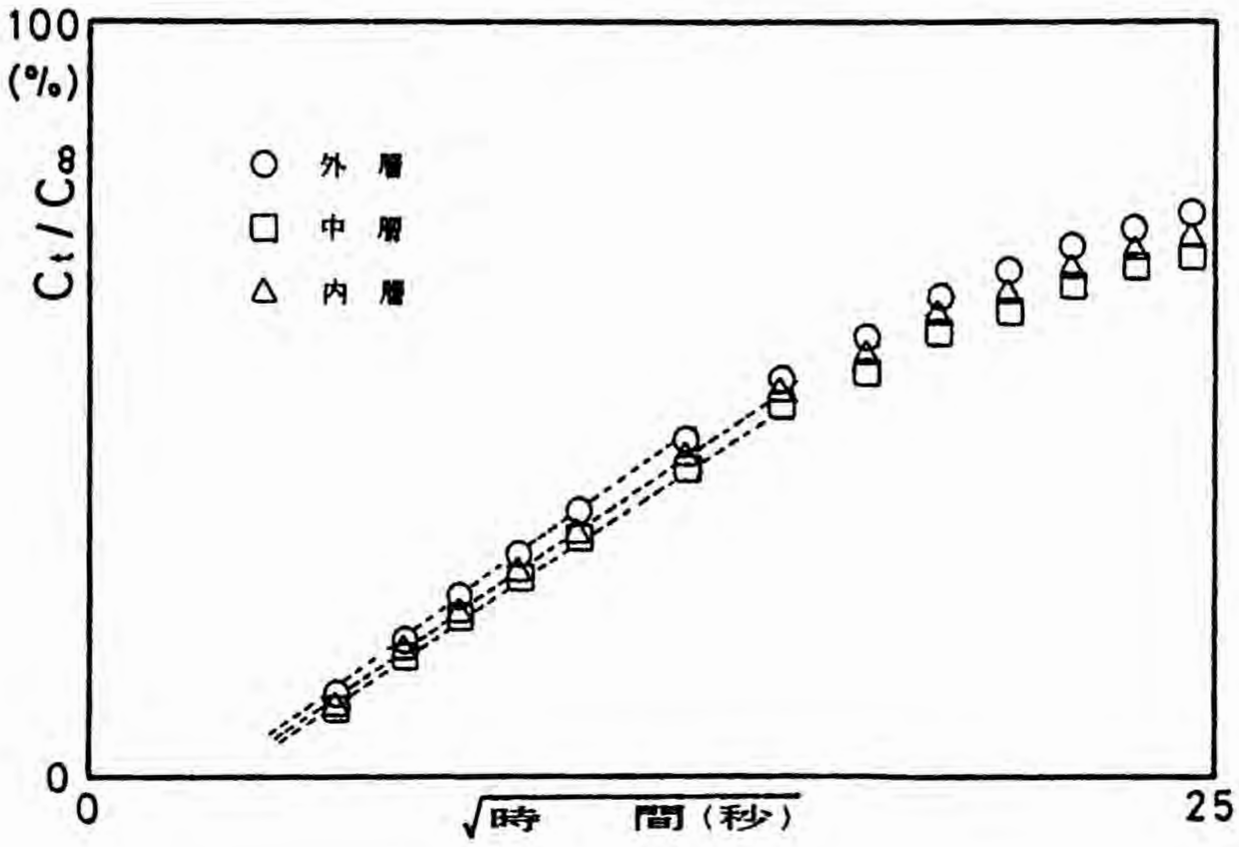
３．２．３　等温初期染色速度の測定結果

50℃における、Ａ型測定装置による等温初期染色速度の測定結果の一例を第３－１１図に示した。これをみると、外層部の絹繊維は、染色の初期においても、中、内層部より吸着量の多いことがわかる。

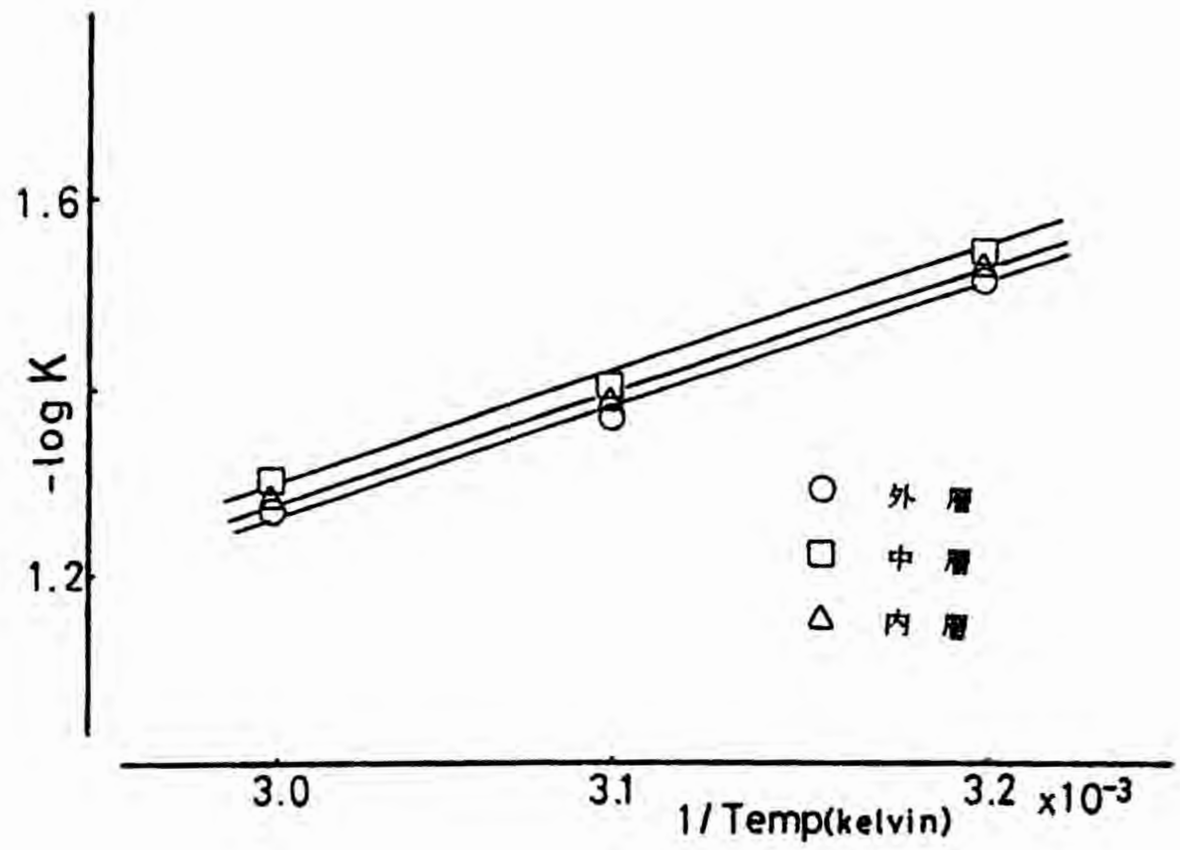


第３－１１図　50℃における各繭層部位の初期染色速度曲線

そこで、このことを更に詳しくみてみるために、前章で行ったのと同様にCt/C∞（各測定時間tにおける吸着量Ctの平衡吸着量C∞に対する比）と√tの関係を求めてみると第３－１２図のようになった。この図中の破線で示した直線部分は、染料分子が絹繊維の非晶領域内へ入っていく様子を示しているものと考えられるので、この直線の勾配の違いからそれぞれの試料絹繊維の非晶領域の入り口の大きさや微細構造の様子を推測することができる。



第３－１２図　50℃における各繭層部位のCt/C∞と√tの関係



第３－１３図　-logKと1/Temp(Kelvin)の関係

また、この直線の勾配を前章同様にKとして求め、その対数をとり、絶対温度の逆数に対してプロットしてみると、第３－１３図に示すように直線関係を与えた。この直線の傾

第３－４表　各繭層部位のＫおよびαの値

繭層部位	測定温度（℃）	K（×10⁻²）	α（×10³）
外　層	40	3.02	1.32
	50	4.24	
	60	5.32	
中　層	40	2.88	1.32
	50	3.95	
	60	5.18	
内　層	40	2.95	1.32
	50	4.16	
	60	5.28	

きも前章同様αとすると、これは染料分子が非晶領域へ拡散する際の温度効果を示すパラメーターであると考えることができる。第３－４表にそれらの値を示した。

この結果をみると、各繭層部位により、温度効果に差異はないものの、初期染色速度は外層が他の二層より大きかった。

絹繊維は、繭の外層部から内層部になるに従い、強度、初期引張抵抗度は大きく、逆に伸度は小さくなることより、繭層内部にいくほど結晶化度が高くなっている[17]と言われている。そのため、染色性においても中・内層部の飽和値、吸着熱、染色速度が外層部に比較して小さくなったものと思われる。

３．３　繰糸方法の違いによる染色性の相違

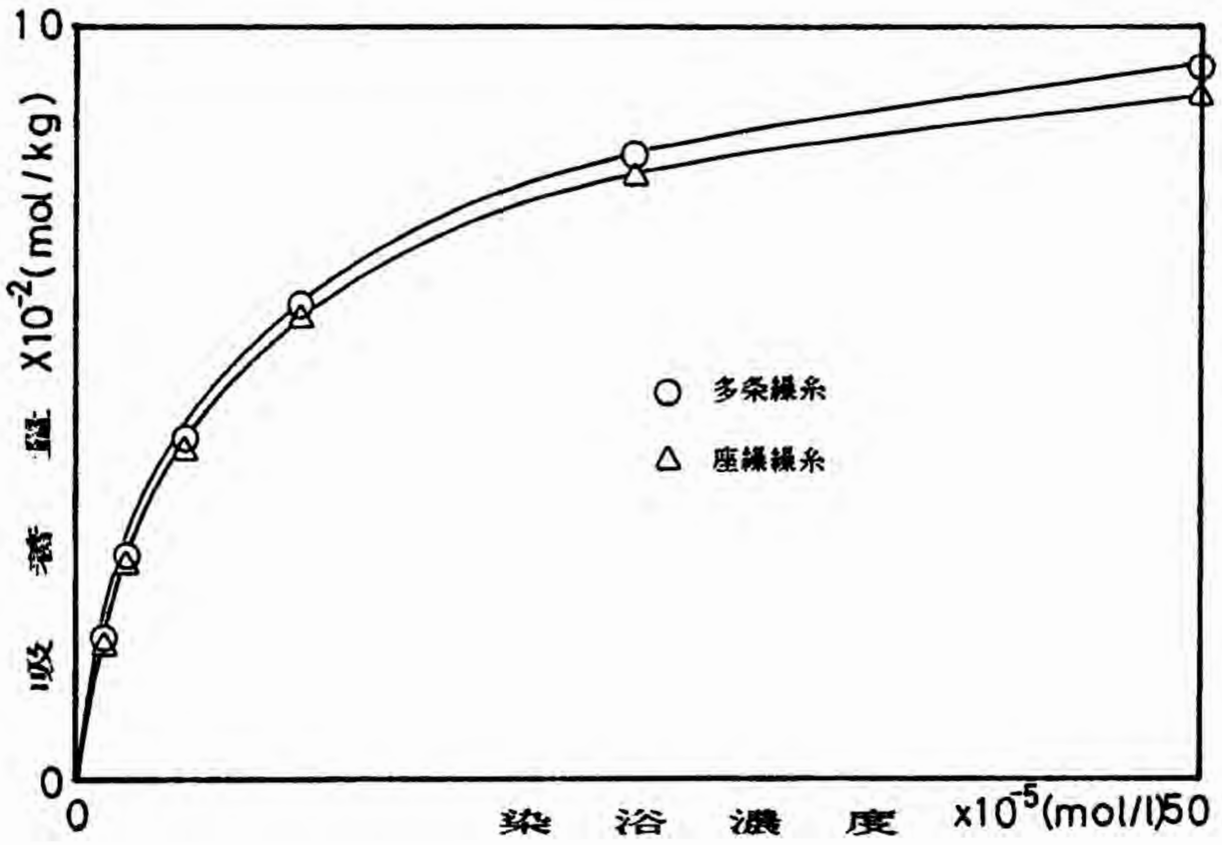
３．３．１　試料生糸の引張試験の結果

支２１号の繭を、座繰繰糸（繰糸速度：200±10m/分，繰糸湯温度：60±5 ℃）および多条繰糸（繰糸速度：80±10m/分，繰糸湯温度：30±5 ℃）して得られた繭糸をそれぞれ、東洋ボールドウィン社製万能引張試験機（ＳＴＭ－Ｔ－１００ＢＰ型）テンシロンを用いて、ＪＩＳ　Ｌ　１０７３－１９７７により引っ張り試験を前項同様に行い、強度・伸度および初期引張抵抗度を求め、第３－５表に示した。その結果、強度、伸度並びに初期引

張抵抗度の値に、繰糸方法による差異はほとんどみられなかった。

第３－５表　繰糸方法の異なる繭糸の物性値

繰糸方法	強　度 (g/d)	伸　度 (%)	初期引張抵抗度 (g／d)
座繰繰糸	4．3	25.4	100．4
多条繰糸	4．2	24.4	104．1



第３－１４図　50℃における各試料の吸着等温線

第３－６表　各試料に対するC.I.Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

繰糸方法（練り減り率）	測定温度 (℃)	飽和値 $[S]_f$ ($\times 10^{-2}$ mol/kg)	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	吸着熱 $-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
座繰繰糸 (18.1 %)	50	10．13	12．5	13．4
	60	10．16	12．4	
	70	9．83	12．4	
多条繰糸 (19.1 %)	50	10．29	12．5	14．2
	60	10．36	12．4	
	70	9．92	12．4	

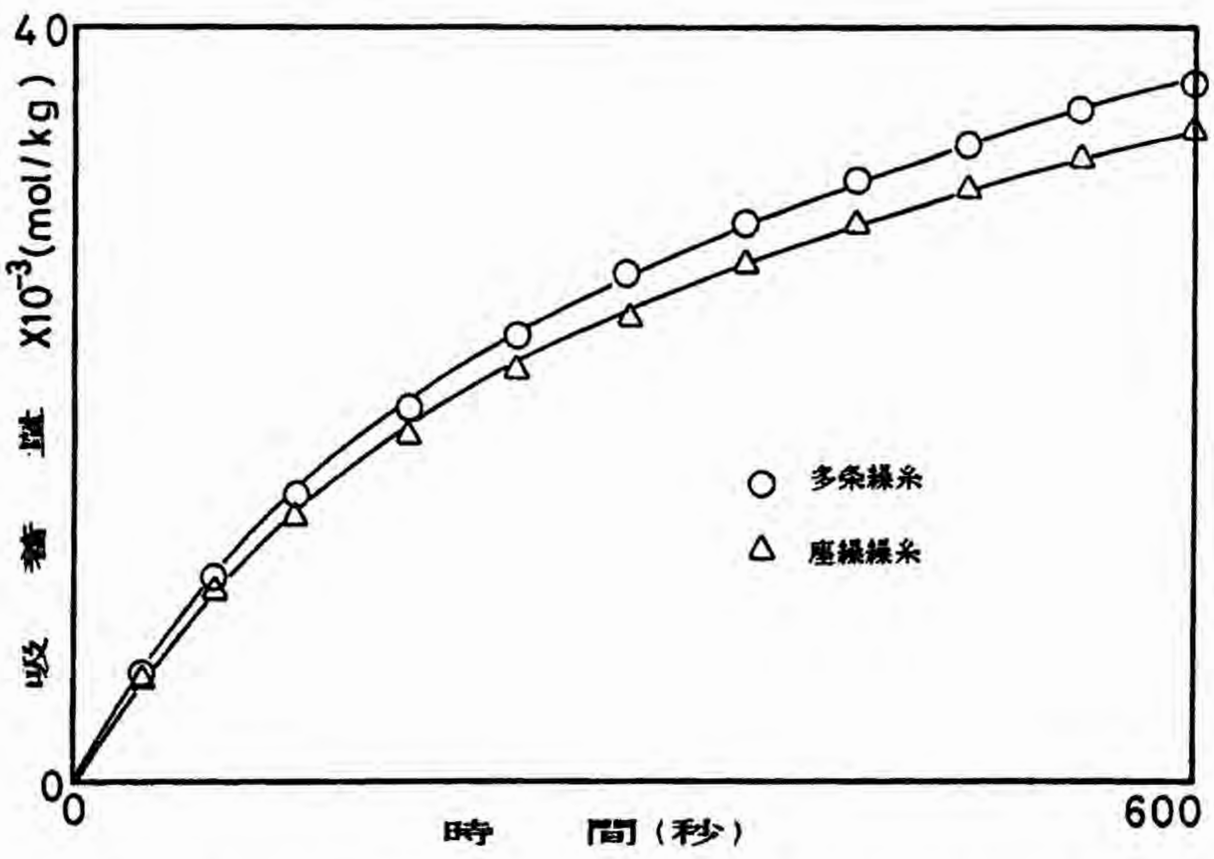
３．３．２　等温吸着平衡の測定結果

50℃の測定結果の一例を第３－１４図に示した。３．１項同様に他の測定温度の結果とから、吸着の標準親和力（$-\Delta\mu^\circ$）並びに飽和値（$[S]_f$）さらに$-\Delta\mu^\circ$の温度変化から吸着熱（$-\Delta H^\circ$）をそれぞれ求め、第３－６表に結果を示した。

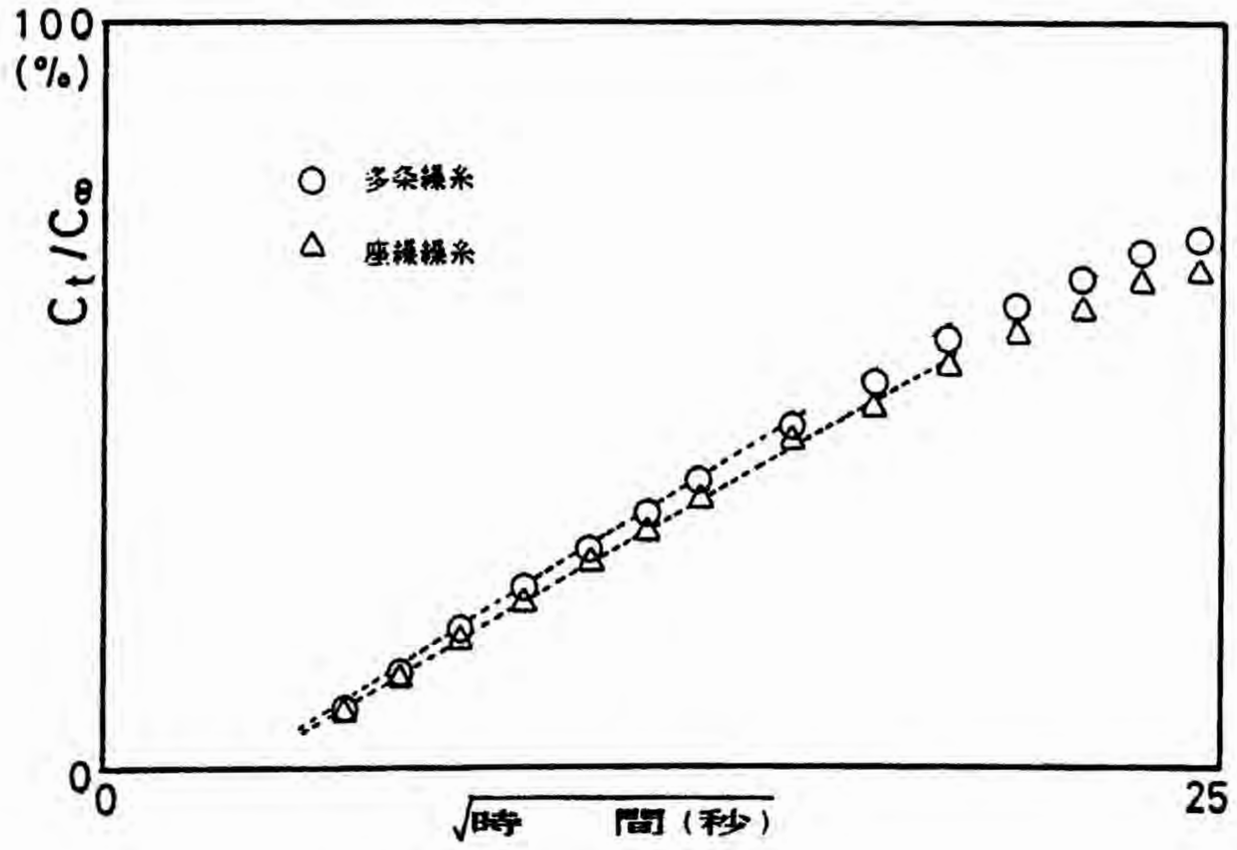
これらの結果をみると、標準親和力に差異は見られないものの、飽和値、吸着熱ともに多条繰糸されたものの方が座繰繰糸された絹繊維よりも少し大きな値を示し、双方の非晶領域の微細構造の間に差異があることをうかがわせた。

３．３．３　等温初期染色速度の測定結果

A型の測定装置による、40℃の測定結果の一例を第３－１５図に示した。



第３－１５図　40℃における各試料の初期染色速度曲線



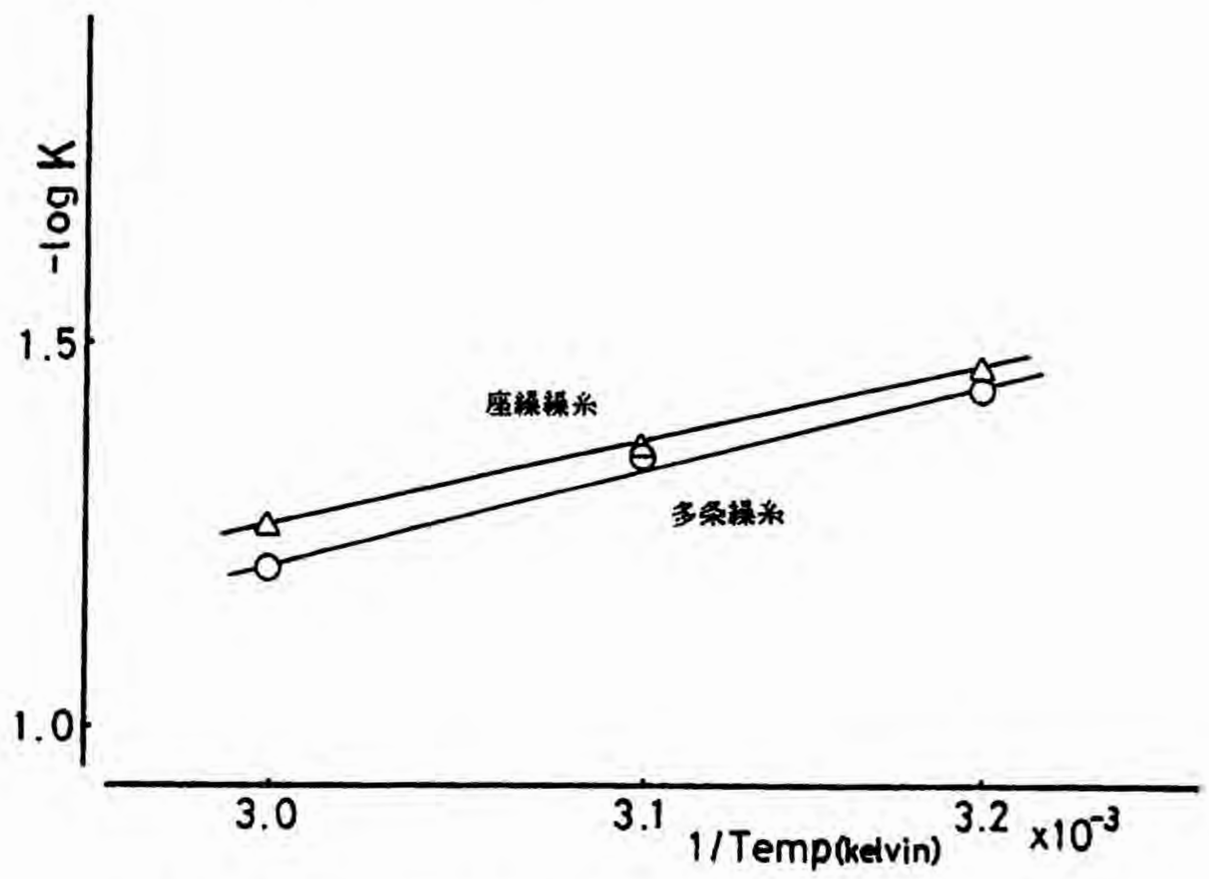
第３－１６図　40℃における各試料のＣｔ/Ｃ∞と$\sqrt{t}$の関係

これをみると、多条繰糸された絹繊維は座繰繰糸されたものより染色の初期においての吸着量が多いことがわかる。

そこで、このことを更に詳しくみてみるために、前項同様にCt/C∞（各測定時間tにおける吸着量Ct の平衡吸着量C∞に対する比）と$\sqrt{t}$の関係を求めてみると第３－１６図のようになった。

また、この図中に破線で示した直線の傾きKを求め、そのK値の対数をとり、絶対温度の逆数に対してプロットしてみると、第３－１７図に示したように直線が得られた。この直線の傾きを前項同様αとして求めると、第３－７表に示す値が得られた。

これらの結果より、多条繰糸された絹繊維の方が座繰繰糸されたものより初期染色速度および染料拡散の温度効果が大きいことがわかる。



第３－１７図　-logKと1/Temp(Kelvin)の関係

第３－７表　各試料のKおよびαの値

繰糸方法	測定温度（℃）	K（×10⁻²）	α（×10³）
座繰繰糸	40	3.41	1.10
	50	4.37	
	60	5.48	
多条繰糸	40	3.64	1.21
	50	4.44	
	60	6.23	

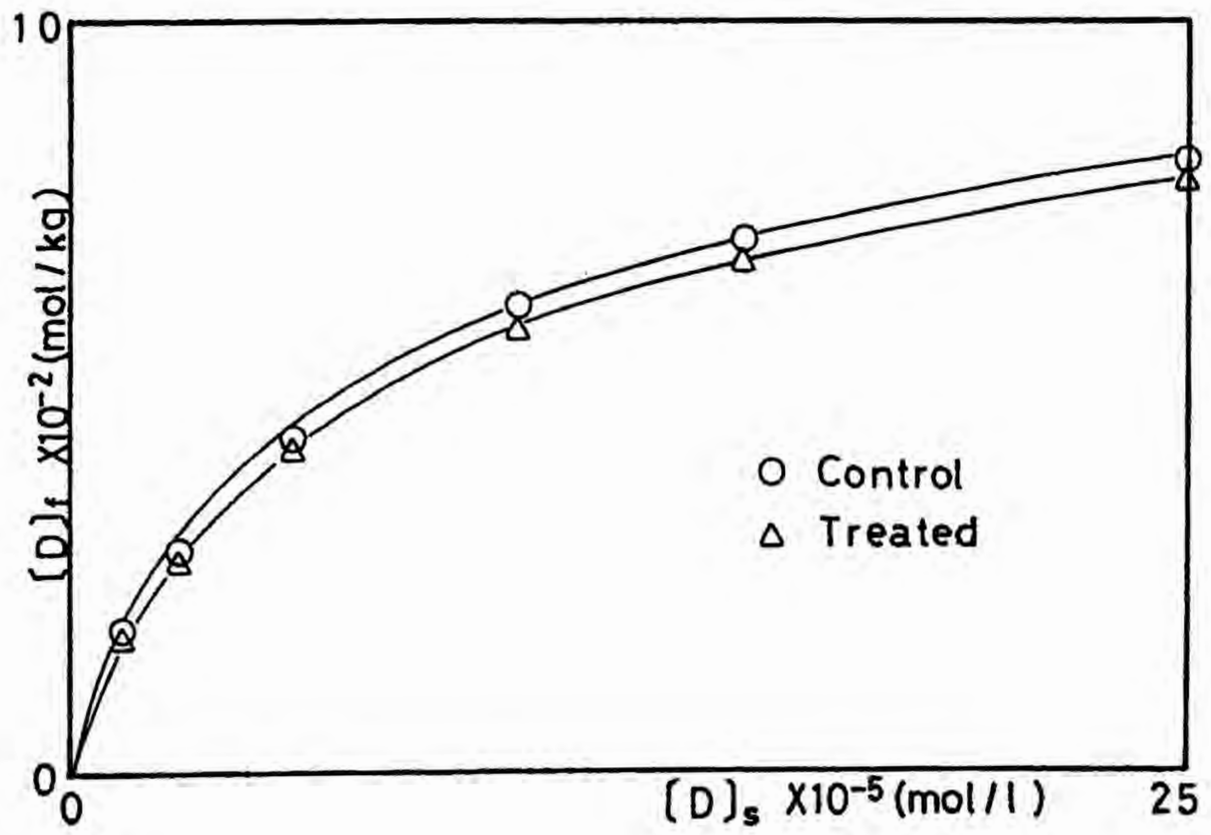
以上のように、座繰繰糸されたものと多条繰糸されたものとでは、第３－５表に示したように引っ張り試験において、ほとんど差異が見られないにもかかわらず、染色性においては多条繰糸されたものの方が、飽和値、吸着熱ともに少し大きく、また、初期染色速度、染料拡散の温度効果も少し大きくなり、前項の伸度が大きく、強度、初期引張抵抗度の小さいものが飽和値、吸着熱、初期染色速度、染料拡散の温度効果も大きくなるという結果と一見矛盾するような測定結果が得られた。

このことについては、次のように考えた。すなわち、本項で行った座繰繰糸と多条繰糸の間では、引っ張り試験程度の間接的な測定方法で、はっきりと捕らえられるほどの大きな微細構造の変化は見られなっかたものの、座繰繰糸された絹繊維は、多条繰糸よりも高い温度の繰糸湯の中で、かつ早い速度で繰糸されるため、多くの報告[18)]に見られるように、結晶領域の増加があり染色性においては差異が出たのではないかと推測した。

３．４　ロート油および硫酸化リシノール酸が染色性におよぼす影響

３．４．１　等温吸着平衡の測定結果

ロート油による影響の40℃における測定結果の一例を第３－１８図に示した。３．１項と同様にして他の測定温度の結果とから、吸着の標準親和力（$-\Delta\mu^\circ$）並びに飽和値（$[S]_f$）、さらに$-\Delta\mu^\circ$の温度変化から吸着熱（$-\Delta H^\circ$）をそれぞれ求め、第３－８表に記した。



第３－１８図　40℃における各試料の吸着等温線

第３－８表　各試料に対するC.I.Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

試　料　名	測定温度 (℃)	飽　和　値 $[S]_f$ ($\times 10^{-2}$ mol/kg)	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	吸　着　熱 $-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
対　照　区	40	9.94	12.2	14.3
	50		12.0	
	60		12.1	
ロート油浸漬区	40	9.77	12.1	13.7
	50		12.0	
	60		12.0	

これらの結果をみると、標準親和力にさほど差異は見られないものの、飽和値・吸着熱ともにわずかにロート油溶液に浸漬した区が対照区に比較して小さな値を示し、ロート油が染料分子の絹繊維への吸着をわずかに阻害していることをうかがわせた。

また、ロート油の主成分である硫酸化リシノール酸による影響の40℃における測定結果から、０ＲⅡ吸着の標準親和力（$-\Delta\mu^\circ$）並びに飽和値（$[S]_f$）をそれぞれ求め、第３－９表に示した。

これらの結果をみると、標準親和力にさほど差異は見られないものの、飽和値は、対照区に比較して、硫酸化リシノール酸15%o.w.f.溶液に浸漬したもの、次いで、ロート油５%o.w.f.溶液に浸漬したものの順に小さかった。

第３－９表　各試料に対するC.I.Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

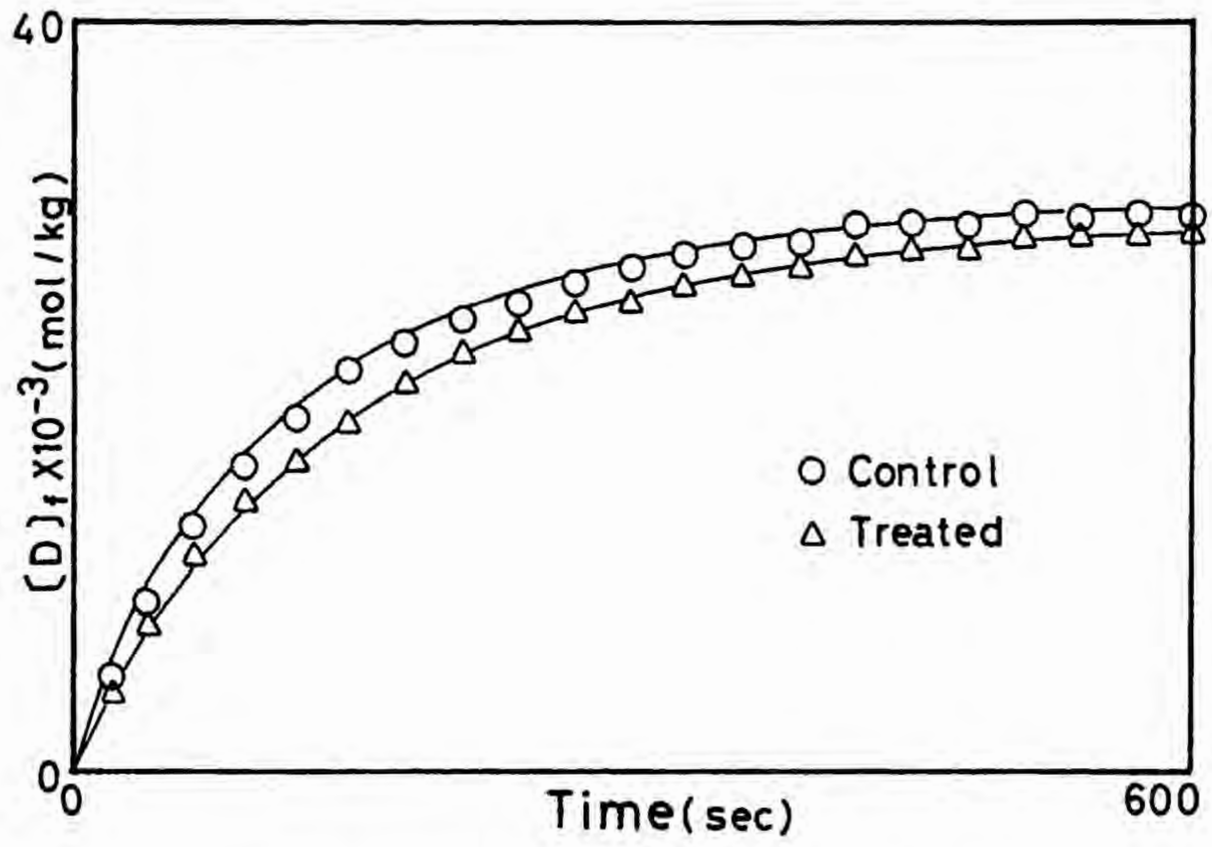
試　料　名	測定温度 (℃)	飽　和　値 $[S]_f$ ($\times 10^{-2}$ mol/kg)	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
対　照　区	40	10.08	12.6
15%o.w.f. 硫酸化リシノール酸浸漬区		9.66	12.6
5%o.w.f.ロート油浸　漬　区		9.41	12.5

３．４．２　等温初期染色速度の測定結果

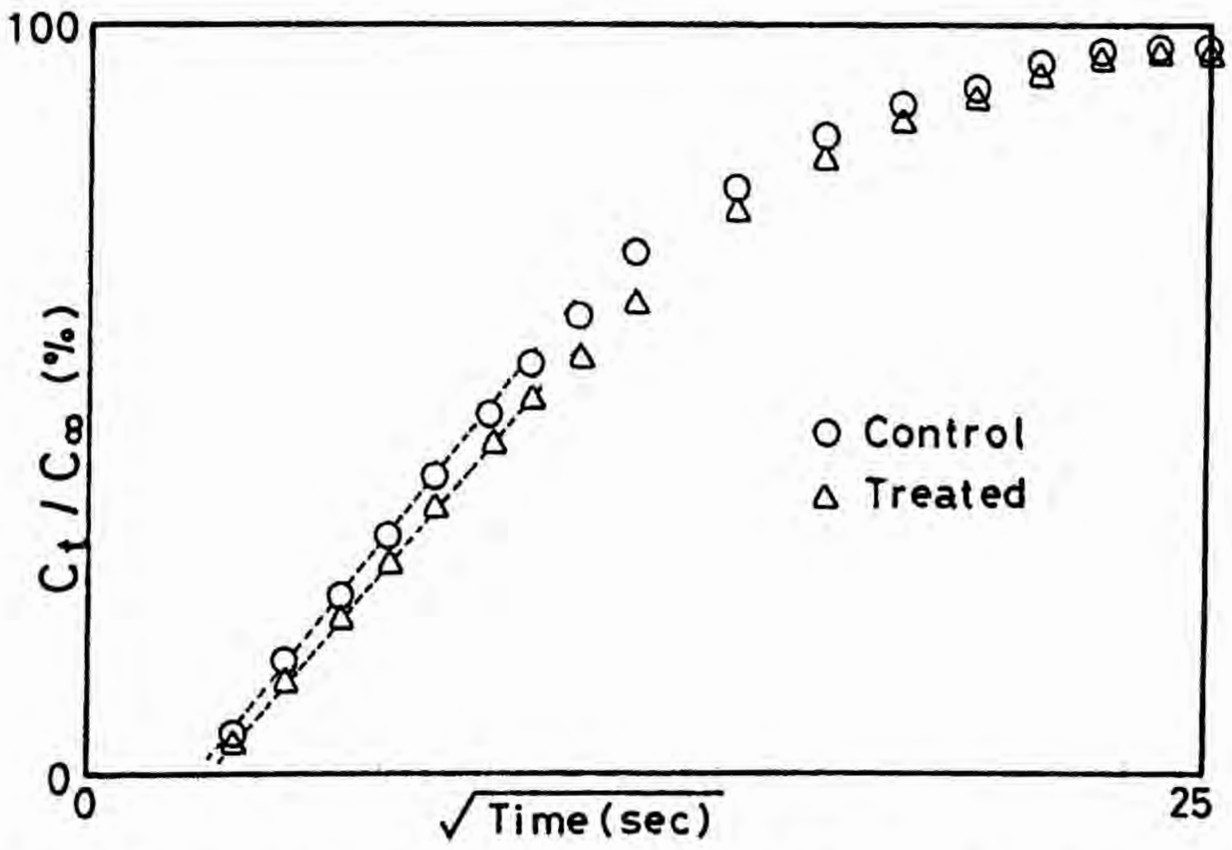
ロート油による影響の60℃におけるＡ型測定装置による、測定結果の一例を第３－１９図に示した。これをみると、ロート油溶液に浸漬された絹繊維は、染色の初期においても対照区の絹繊維に比較して吸着量が少ないことがわかる。

そこで、このことを更に詳しくみてみるために、３．２項同様にＣt/C∞（各測定時間ｔにおける吸着量Ｃｔ の平衡吸着量Ｃ∞に対する比）と$\sqrt{t}$の関係を求めてみると第３－２０図のようになった。

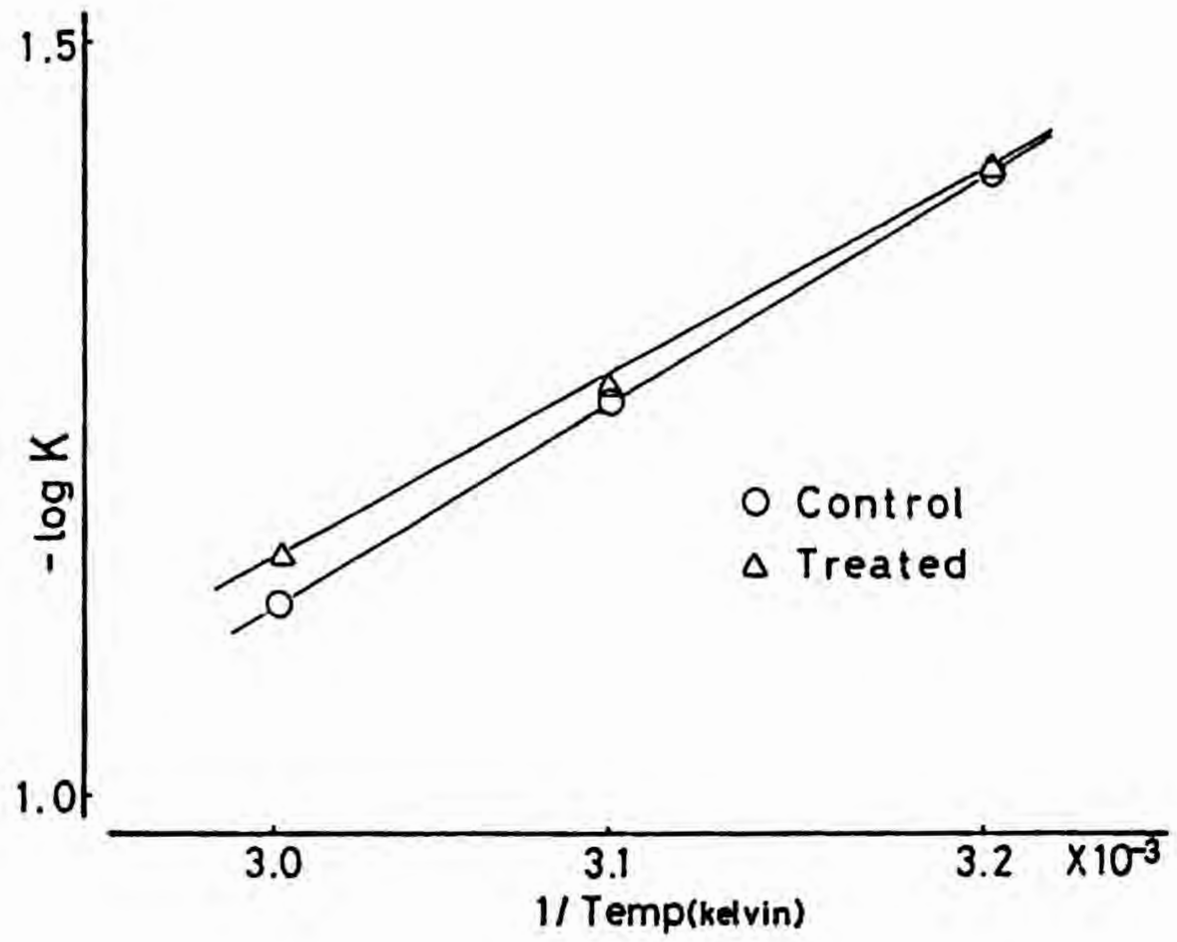
また、この図中に破線で示した直線の傾きＫを同様に求め、そのＫ値の対数をとり、絶対温度の逆数に対してプロットしてみると、第３－２１図に示したように直線が得られた。この直線の傾きαを求め、第３－１０表にそれらの値をまとめて示した。



第３－１９図　60℃における各試料の初期染色速度曲線



第３－２０図　40℃における各試料のＣt/C∞と$\sqrt{t}$の関係



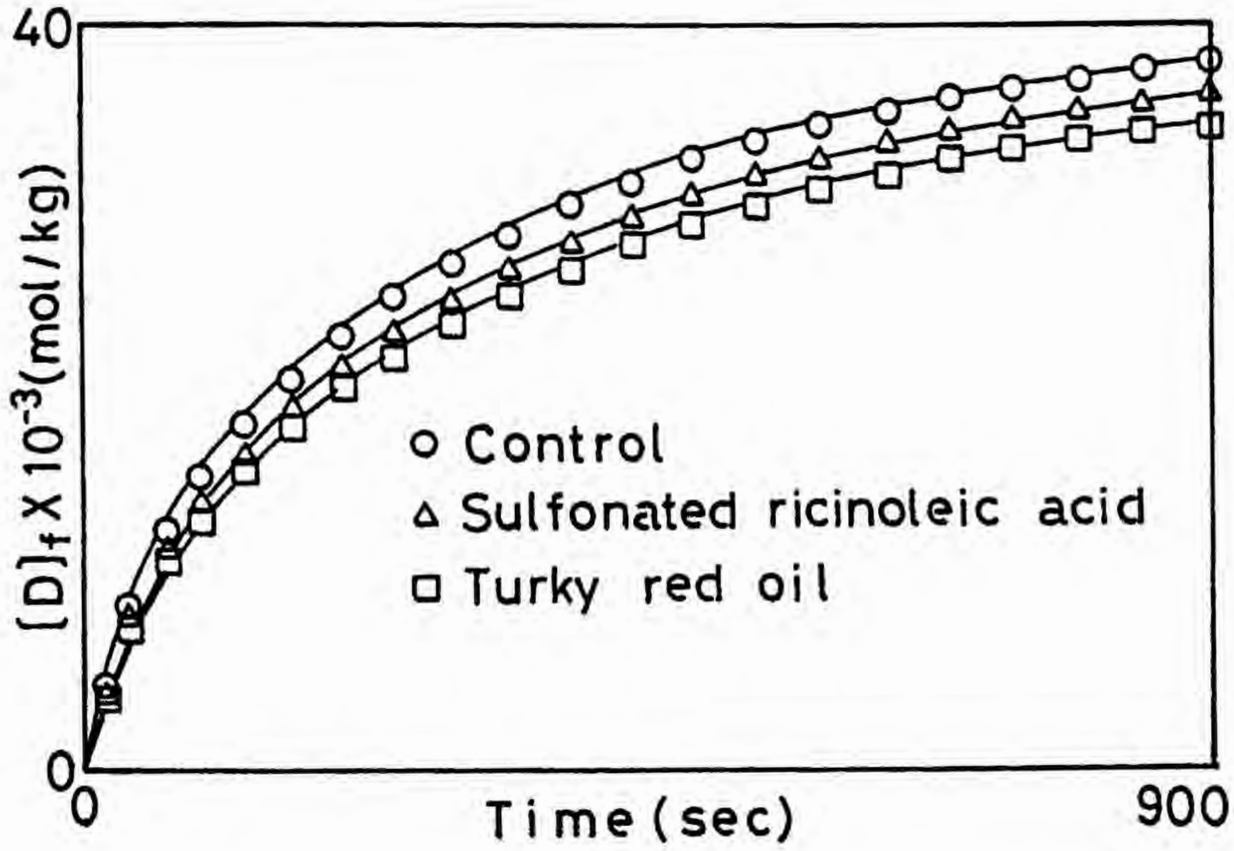
第３－２１図　-logKと1/Temp(Kelvin)の関係

第３－１０表　各試料のKおよびαの値

試 料 名	測定温度（℃）	K（×10⁻²）	α（×10³）
対 照 区	40	3．84	1．53
	50	5．44	
	60	7．37	
ロート油浸漬区	40	3．79	1．37
	50	5．36	
	60	6．97	

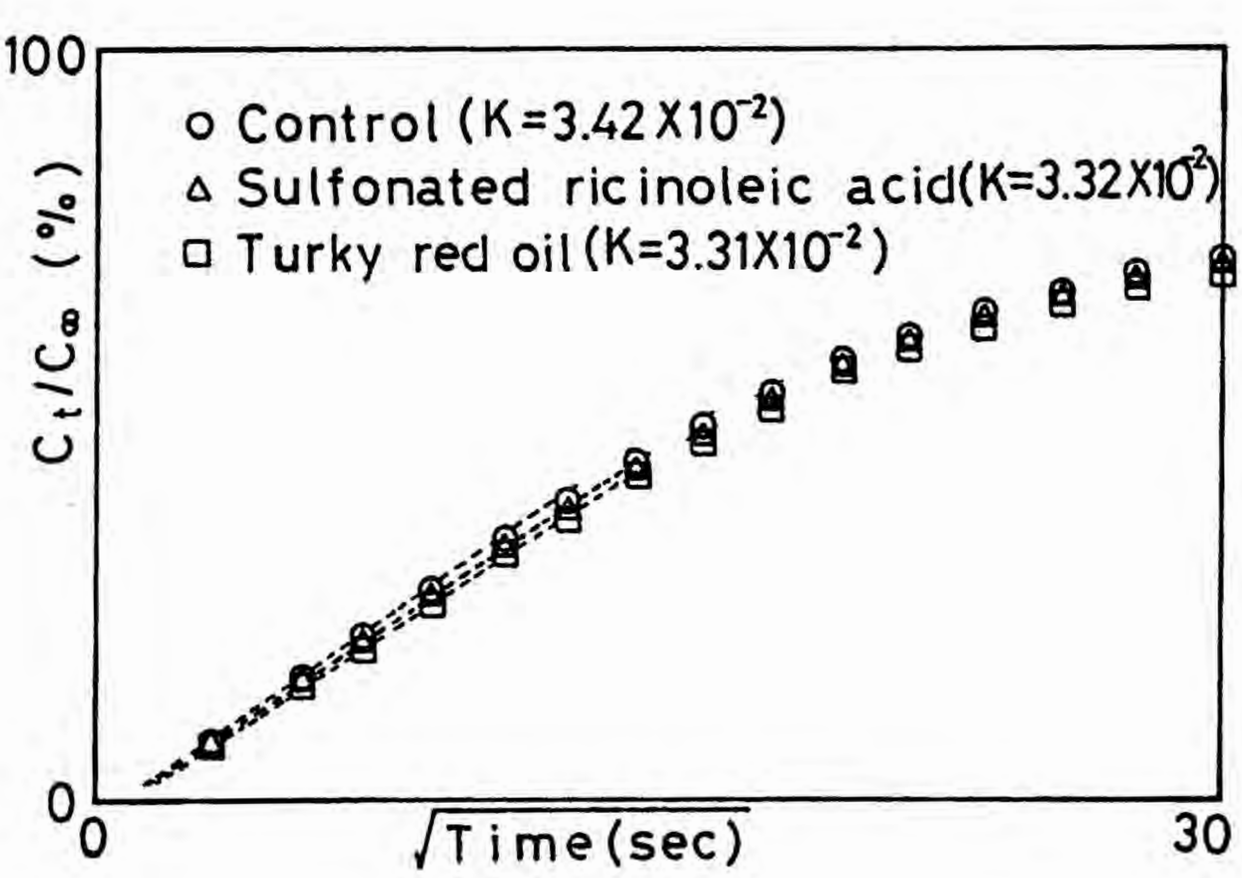
これらの結果より、ロート油溶液に浸漬された絹繊維は対照区のものより、初期染色速度および染料拡散の温度効果が小さいことがわかる。

また、硫酸化リシノール酸による影響の40℃におけるＢ型測定装置による測定結果を第３－２２図に示した。これを見てみると初期染色速度においても、飽和吸着量と同様な傾向が見られ、硫酸化リシノール酸やロート油溶液に浸漬することにより、対照区より染色初期における吸着量も小さくなることが測定された。



第３－２２図　40℃における各試料の初期染色速度曲線

そこで、このことを更に詳しくみてみるために、３．２項同様にＣｔ/Ｃ∞（各測定時間ｔにおける吸着量Ｃｔ の平衡吸着量Ｃ∞ に対する比）と$\sqrt{t}$の関係を求めてみると第３－２３図のようになった。



第３－２３図　40℃における各試料のＣｔ/Ｃ∞ と$\sqrt{t}$の関係およびＫ値

また、この直線の勾配を、３．２項同様にＫとして求め、第３－２３図内に示した。

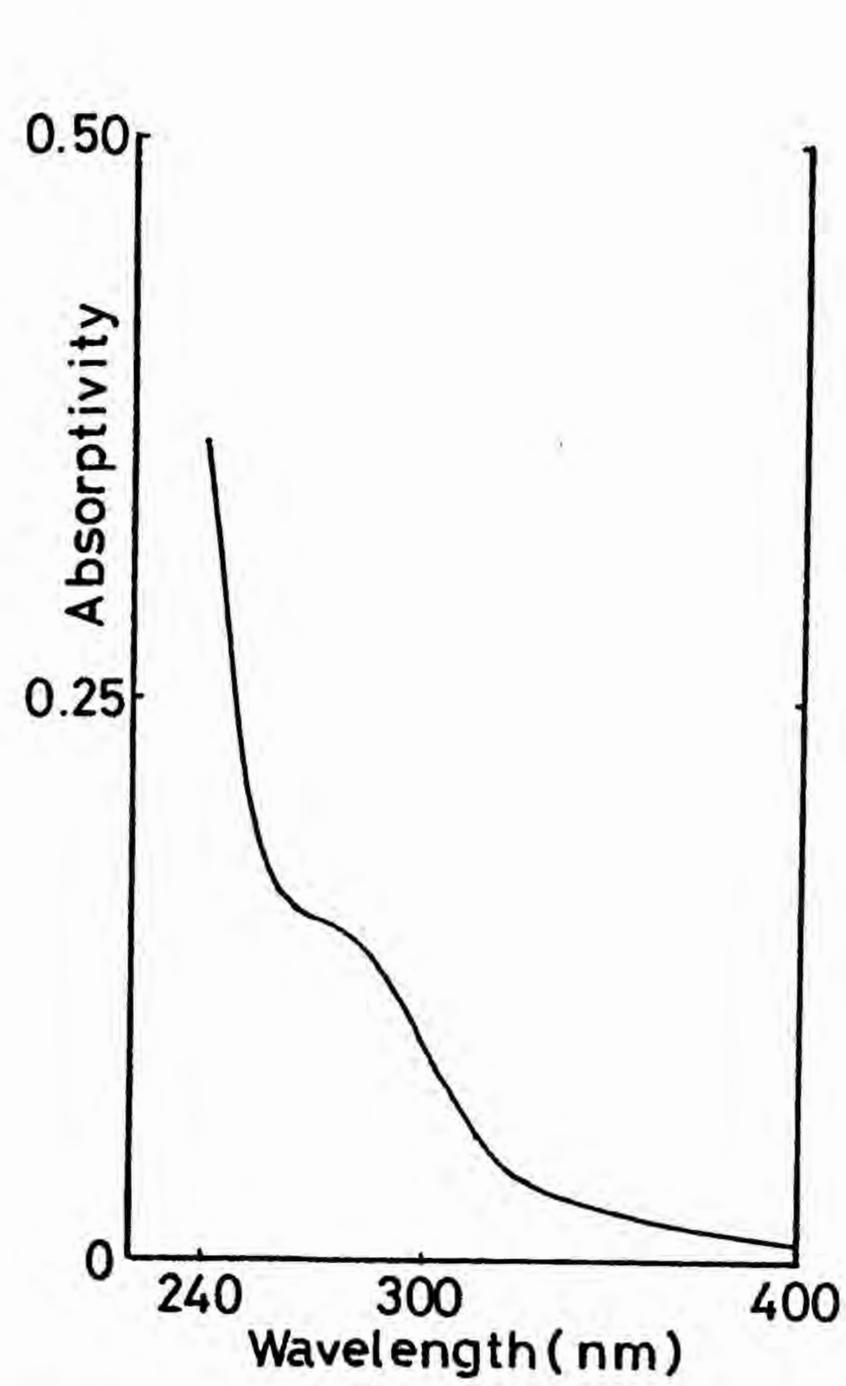
これらの結果より、硫酸化リシノール酸溶液に浸漬された絹繊維は、ロート油溶液に浸漬されたもの程ではないが、対照区に比較して、初期染色速度が小さくなることがわかった。

３．４．３　絹繊維中のロート油および硫酸化リシノール酸の残留確認実験の結果

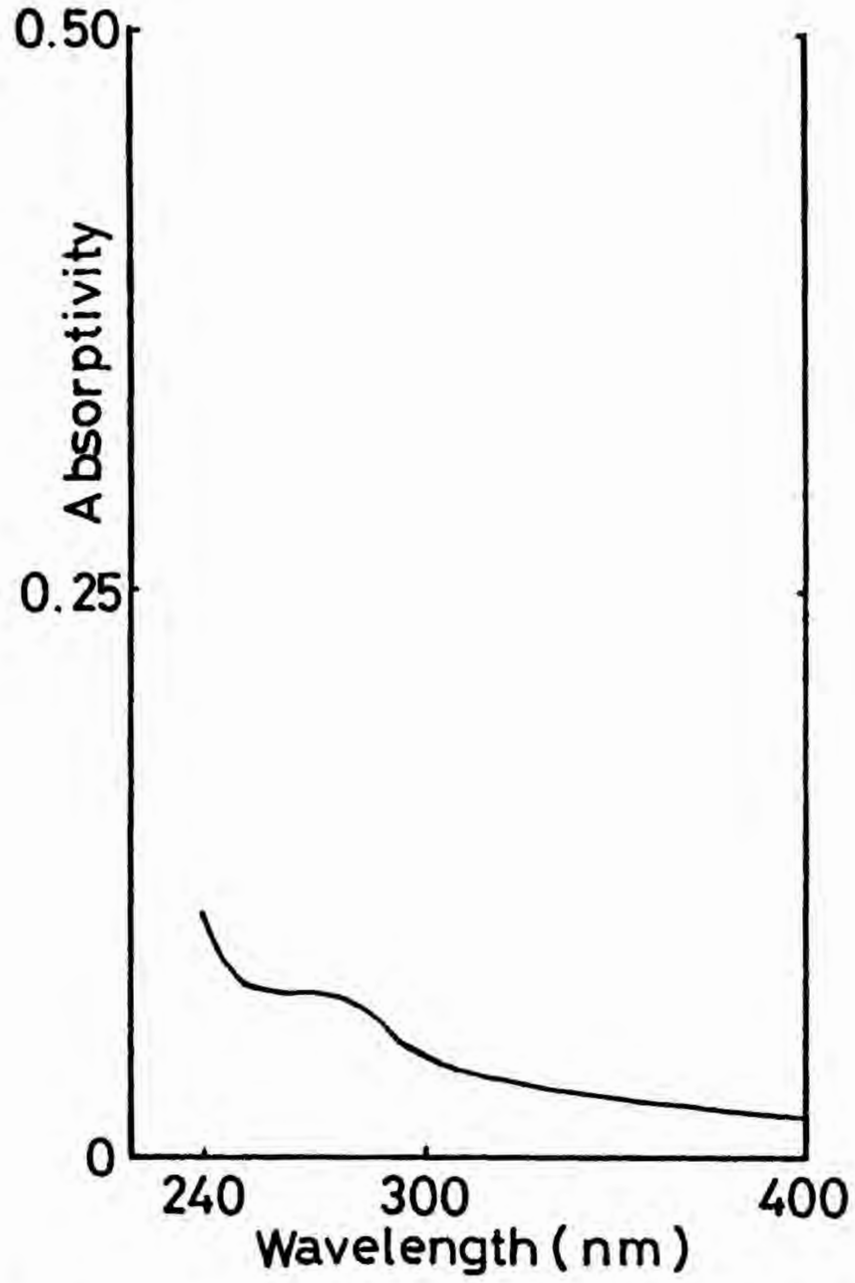
第３－２４図に0.15%ロート油溶液の近紫外域の吸収スペクトルを、また、第３－２５図に生糸時にロート油溶液に浸漬した絹繊維からの抽出溶液の吸収スペクトルを示した。これら２つのスペクトルの全体の形から、精練後もロート油が絹繊維内部に残留していることがうかがえる。ロート油は、その分子内にスルホン酸基や硫酸エステルを有するため、同じアニオン性の酸性染料の侵入、吸着を阻害し、飽和値、吸着熱並びに初期染色速度を小さくするものと思われる。

以上のように、下漬け剤や揚げ返し剤として広く用いられるロート油は、精練後も絹繊維内部に僅かに残存し、酸性染料の吸着量に影響を与えていることがわかった。

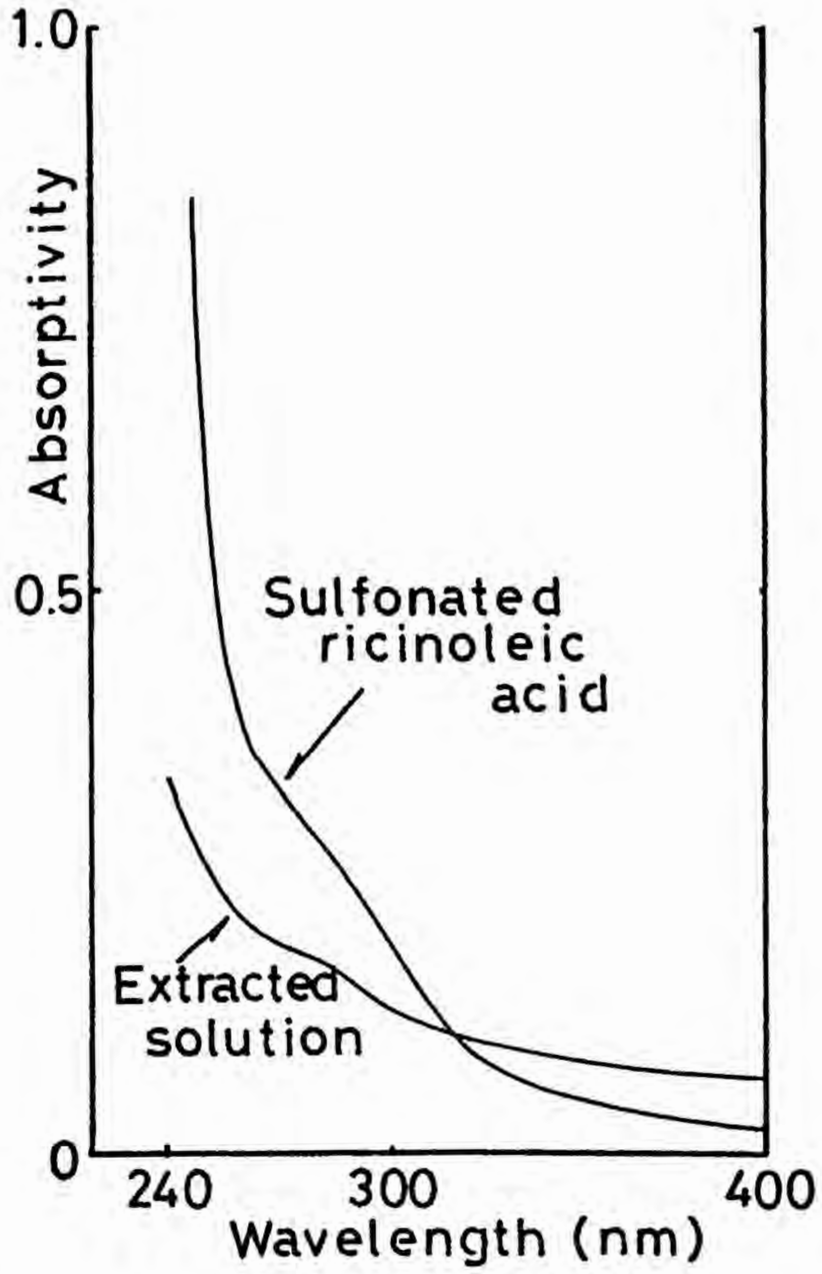
また、絹繊維中の硫酸化リシノール酸の残留確認実験を行い、第３－２６図に、生糸時に15%o.w.f.硫酸化リシノール酸溶液に浸漬した絹繊維からpH7.5 の炭酸ナトリウム溶液を用いて抽出し、ほぼ１０倍に濃縮した溶液の近紫外域吸収スペクトルと硫酸化リシノール酸の0.75%炭酸ナトリウム溶液の吸収スペクトルを示した。これらのスペクトルの全体の形の変化から、精練後も硫酸化リシノール酸が絹繊維内部に残存していることがうかがえる。



第３－２４図　0.15%ロート油溶液の近紫外域吸収スペクトル



第３－２５図　ロート油溶液浸漬絹繊維からの抽出溶液の
近紫外域吸収スペクトル



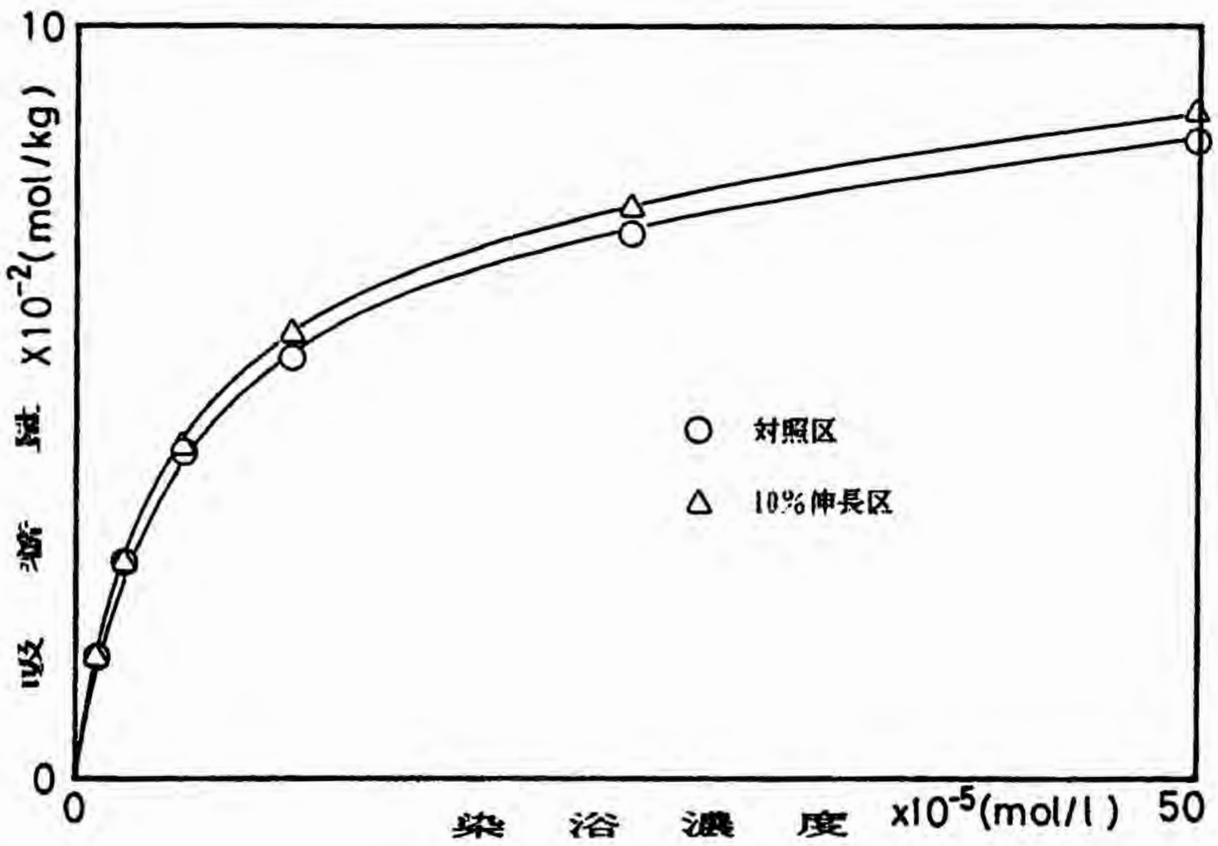
第３－２６図　硫酸化リシノール酸溶液浸漬絹繊維からの抽出溶液および
硫酸化リシノール酸溶液の近紫外域吸収スペクトル

これらの結果より、硫酸化リシノール酸は、ロート油と同様な方法で作られたものであり、その分子内にスルホン酸基や硫酸エステルを有するため、同じアニオン性である酸性染料の絹繊維への侵入、吸着を阻害し、飽和吸着量、初期染色速度を小さくしているのではないかと思われる。

３．５　弾性限界点以上に伸長された生糸の染色性

３．５．１　等温吸着平衡の測定結果

40℃における吸着平衡の測定結果を第３－２７図に示した。



第３－２７図　40℃における各試料の吸着等温線

第３－１１表　各試料に対するC.I.Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

試料名（練り減り率）	測定温度（℃）	飽和値 $[S]_f$（×10^{-2} mol/kg）	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$（kcal/mol）	吸着熱 $-\Delta H^\circ$（kcal/mol）
対照区（22.5％）	40	8.45	12.5	14.1
	50		12.4	
	60		12.4	
10％伸長区（19.2％）	40	8.65	12.3	13.8
	50		12.3	
	60		12.2	

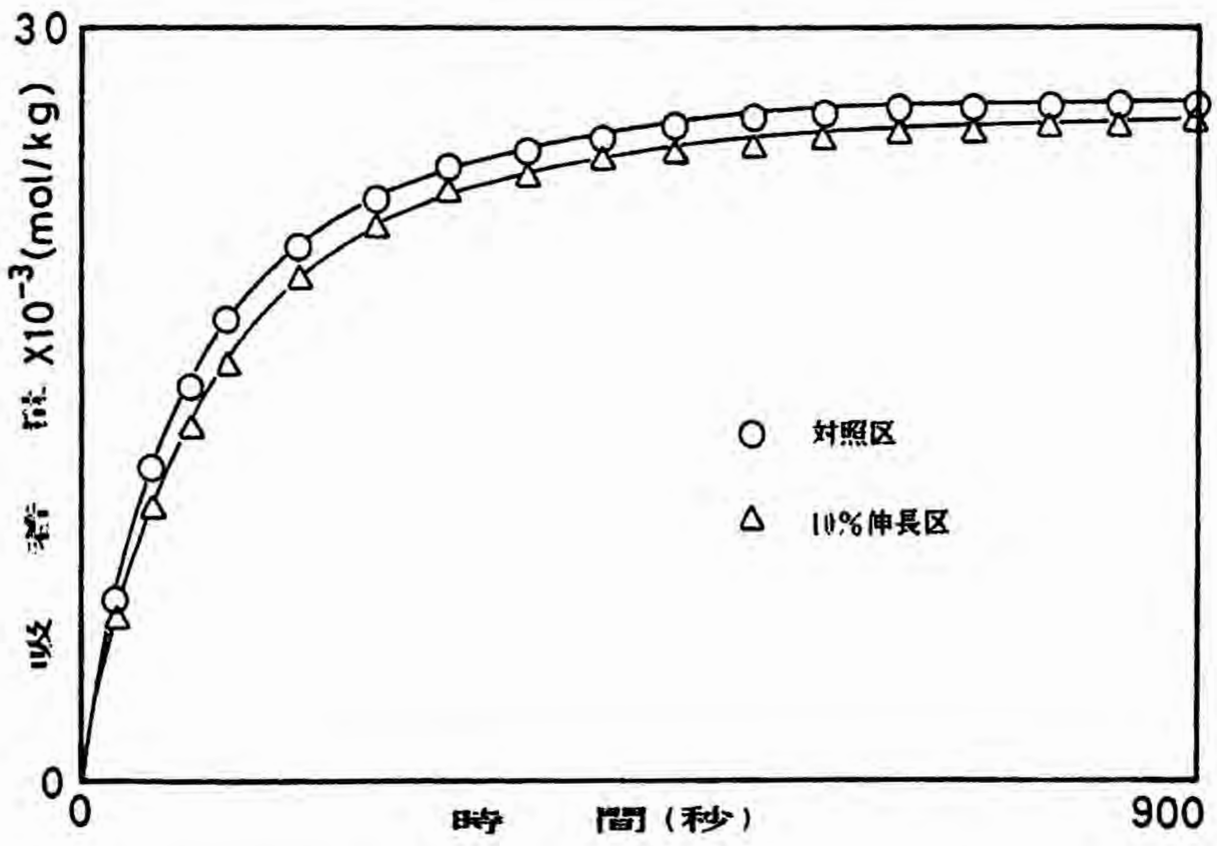
３．１項と同様に他の測定温度の結果とから、吸着の標準親和力（－Δμ°）、並びに飽和値（［Ｓ］$_f$）、さらに－Δμ°の温度変化から吸着熱（－ΔＨ°）を求め、それらの結果を第３－１１表にまとめて示した。

それらを見てみると、未伸長繊維である対照区と比較して、飽和値は伸長された絹繊維の方が少し大きく、標準親和力、吸着熱は少し小さな値となり、生糸時に伸長された絹繊維は、その微細構造に変化が起きていることをうかがわせた。

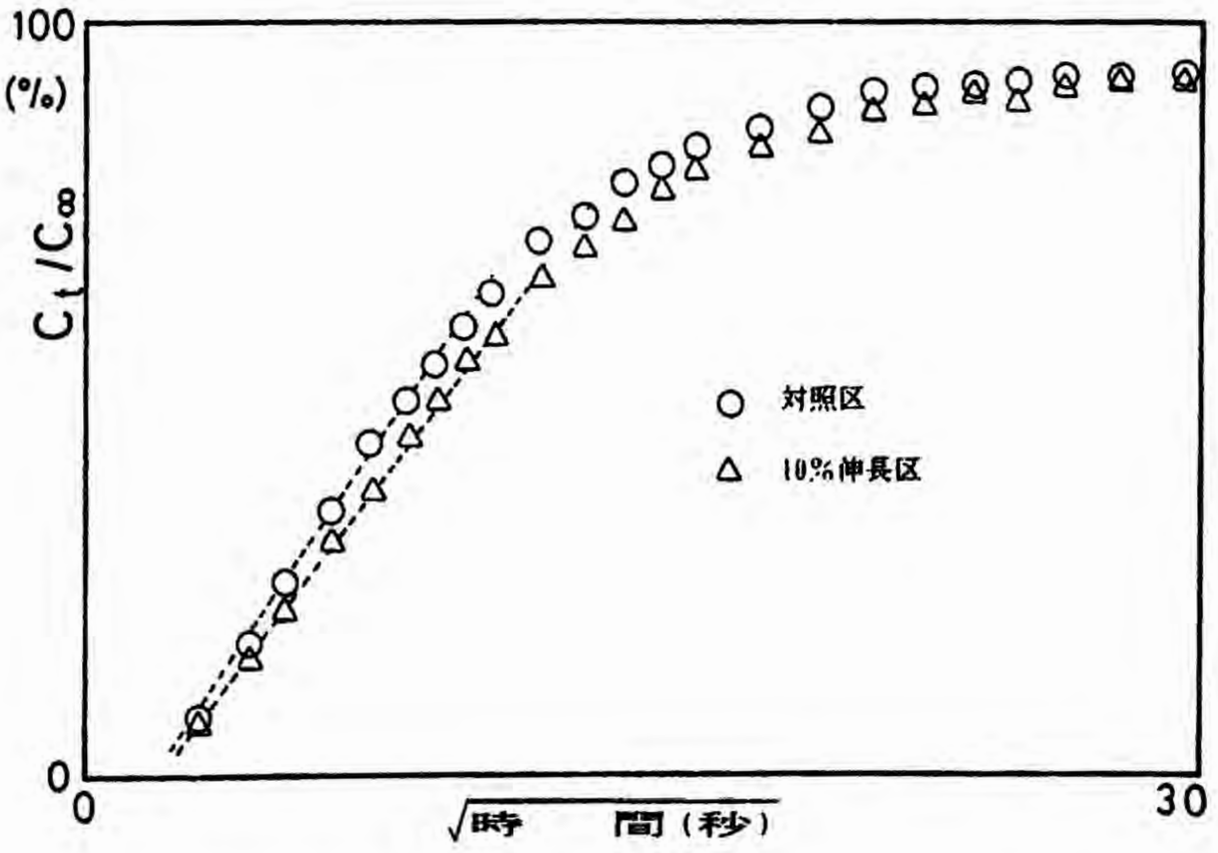
３．５．２　等温初期染色速度の測定結果

Ａ型測定装置による60℃の測定結果の一例を第３－２８図に示した。

これを見ると、伸長された絹繊維は染色の初期においては、対照区に比べ吸着量が少ないことがわかる。



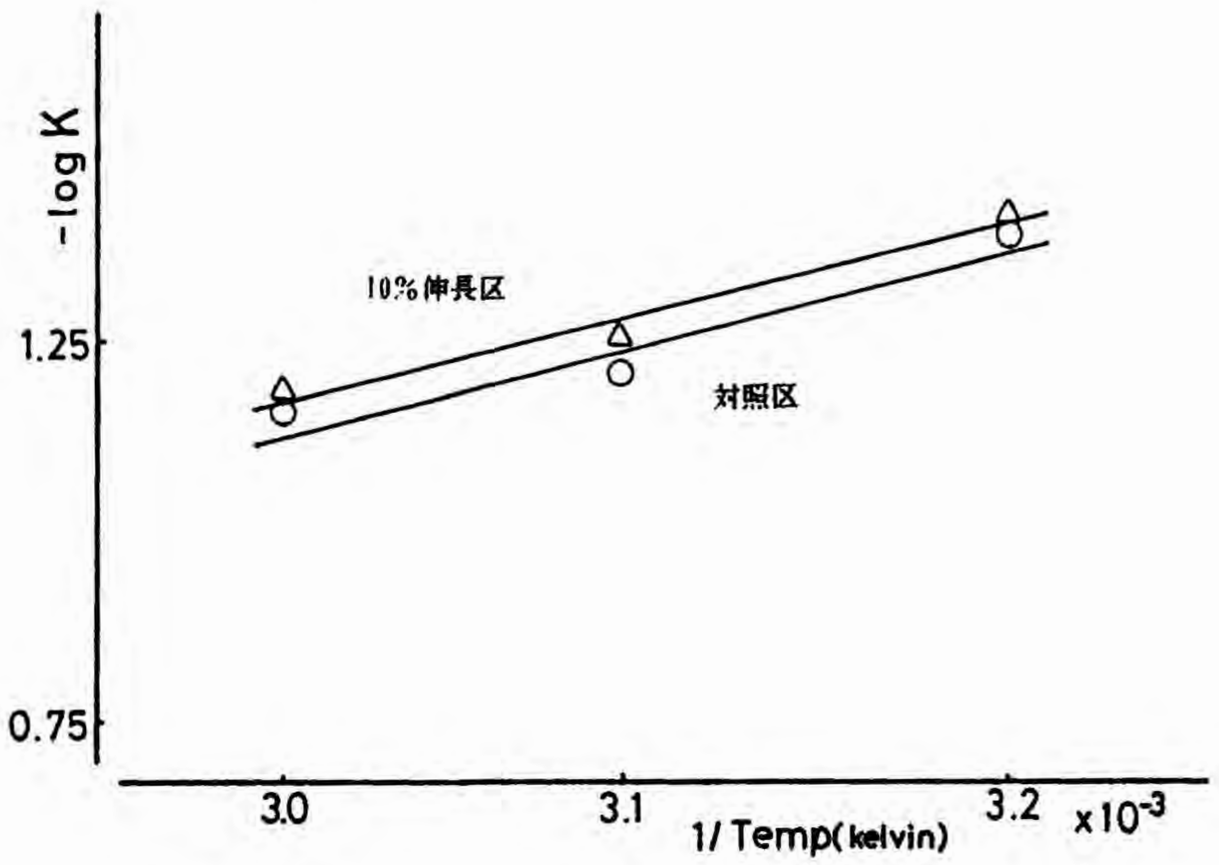
第３－２８図　60℃における各試料の初期染色速度曲線



第３－２９図　60℃における各試料のＣｔ/Ｃ$_\infty$と$\sqrt{t}$の関係

そこで、このことを更に詳しくみてみるために、３．２項同様にＣｔ/Ｃ∞（各測定時間ｔにおける吸着量Ｃｔ の平衡吸着量Ｃ∞に対する比）と時間（秒）の平方根との関係を求めてみると第３－２９図のようになった。

また、この直線の勾配を３．２項と同様にＫとして求め、その対数をとり、絶対温度の逆数に対してプロットしてみると、第３－３０図に示すように直線関係を与えた。この直線の傾きを同様にαとして求め、第３－１２表にそれらの値をまとめて記した。



第３－３０図　-logKと1/Temp(Kelvin)の関係

第３－１２表　各試料のＫおよびαの値

試料名	測定温度（℃）	K（×10⁻²）	α（×10³）
対照区	40	4.04	1.24
	50	6.11	
	60	7.00	
10%伸長区	40	3.87	1.22
	50	5.62	
	60	6.68	

これらの結果より、生糸時に伸長された絹繊維は、未伸長絹繊維と比較して初期染色速度が僅かに小さいことがわかる。

以上のような、生糸時に伸長された絹繊維の飽和値の増加および吸着熱や初期染色速度の減少などの測定結果を総括すると、以下のように考えることができるであろう。

すなわち、試料絹繊維は生糸時に伸長されることにより、それが比較的変性が小さいと言われている乾燥状態での伸長[19]であっても、その変性は精練後も残留し、繊維表面近くの繊維分子は繊維軸方向によく配列し、初期の染料分子の侵入を阻害する。また、その内部にある絹繊維の分子鎖は伸長により切断され、桑原の乾熱による絹繊維の脆化作用についての報告[20]に見られるように、遊離のアミノ基が生じ、その結果平衡吸着量が増加するのではないかと推測した。

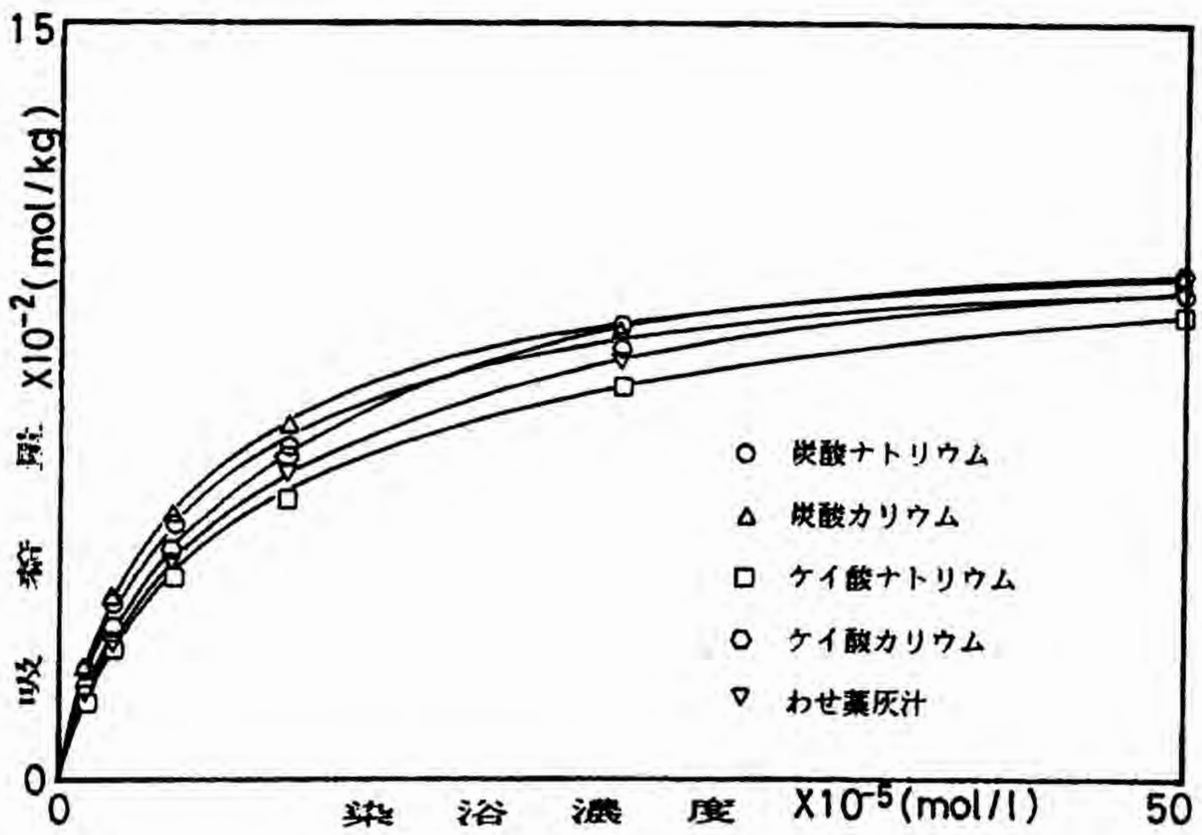
３．６　各種精練剤による染色性の相違

３．６．１　等温吸着平衡の測定結果

各試料についての測定結果の一例を第３－３１図に示した。

３．１項同様に、他の測定温度の結果とから、Gilbert-Rideal[15]の式を用いて算出した標準親和力（$-\Delta\mu^\circ$）並びにScatchard's plots[16]から求めた飽和値（$[S]_f$）、さらに$-\Delta\mu^\circ$の温度変化から得られた吸着熱（$-\Delta H^\circ$）の値をそれぞれ第３－１３表に記載した。

これらの結果を見ると、標準親和力の値にはほとんど差が認められなかったが、吸着熱については精練剤としてナトリウム塩を用いた場合とカリウム塩を用いた場合とで若干の差が認められ、このことはアニオンが異なっても同じであった。



第３－３１図　60℃における各試料の吸着等温線

第３－１３表　各試料に対するC.I.Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

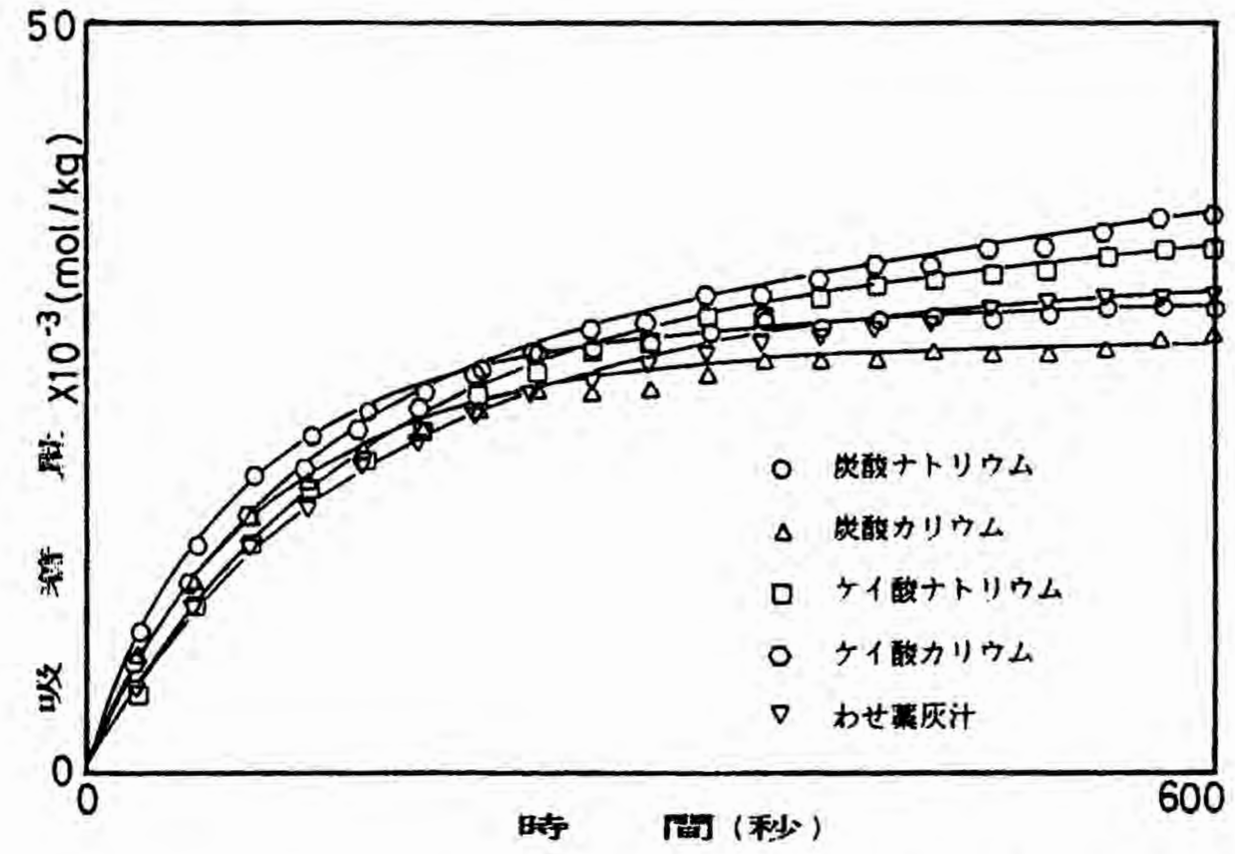
試料名（練り減り率）	測定温度（℃）	飽和値 $[S]_f$（$\times 10^{-2}$ mol/kg）	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$（kcal/mol）	吸着熱 $-\Delta H^\circ$（kcal/mol）
炭酸ナトリウム (19.2 %)	60	9.25	13.4	11.8
	70	9.35	13.5	
	80	9.23	13.5	
炭酸カリウム (19.9 %)	60	9.63	13.4	14.3
	70	9.61	13.4	
	80	9.93	13.4	
ケイ酸ナトリウム (19.7 %)	60	9.25	12.9	11.8
	70	9.25	12.9	
	80	9.24	12.9	
ケイ酸カリウム (19.5 %)	60	9.70	13.0	15.3
	70	9.66	13.0	
	80	9.68	12.8	
わせ藁灰汁 (18.4 %)	60	10.15	12.6	14.5
	70	10.15	12.5	
	80	10.15	12.5	

これらの差については、Na^+ とK^+ の水和水分子を含んだ、有効イオン半径の違い（$Na^+ > K^+$）および水構造への寄与の違い（水構造性$Na^+ > K^+$）等に起因する生糸試料が既に吸着している微量のCa^{2+}、Fe^{2+}（又はFe^{3+}）など[21]との置換度合いの相違（$K^+ > Na^+$）、さらには染色時における染料アニオンの対イオンがNa^+ であることなどによるものであろうと推定される。

３．６．２　等温初期染色速度の測定結果

60℃におけるＡ型測定装置による測定結果の一例を第３－３２図に示した。

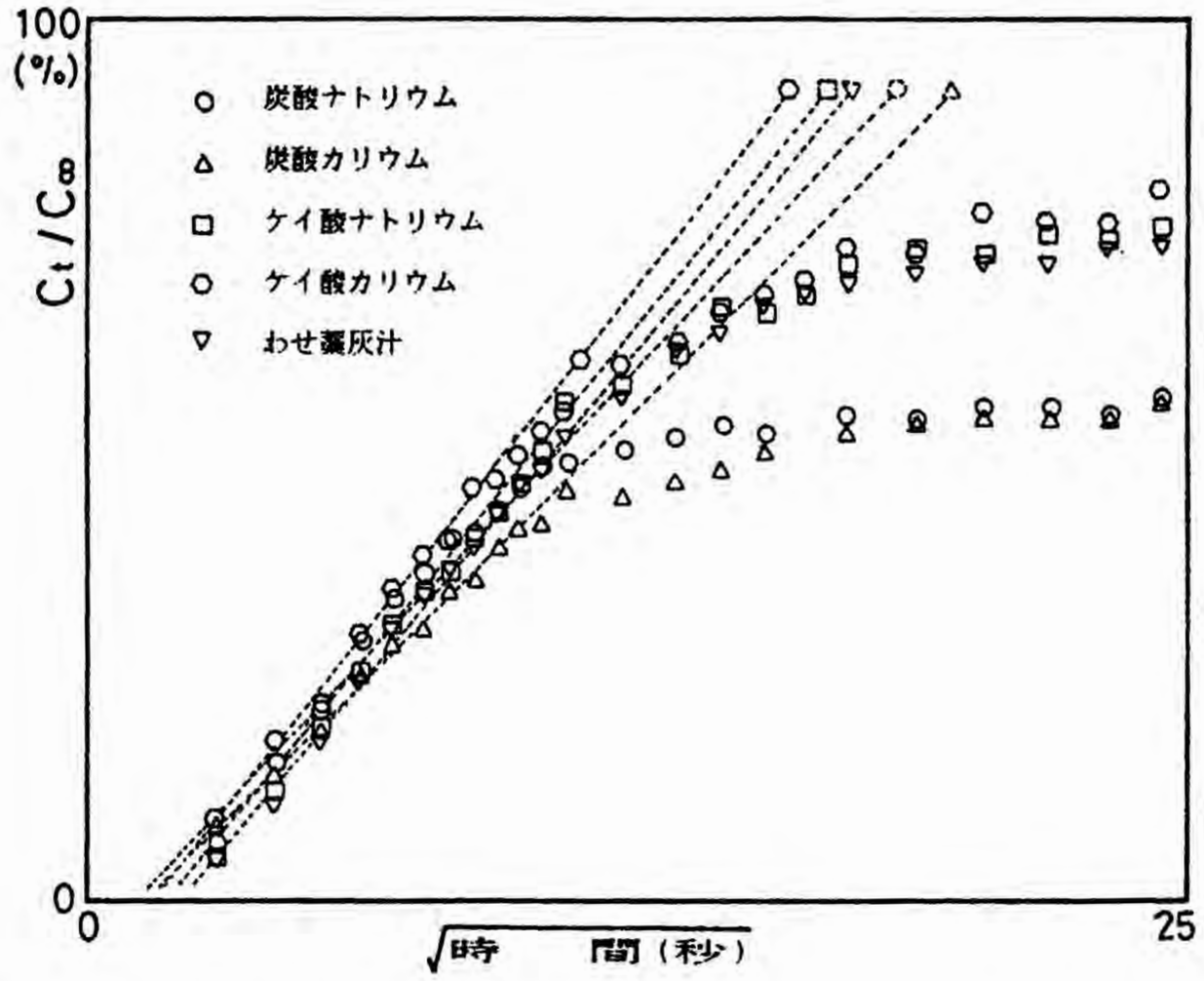
これをみると、いずれの場合も吸着は染色開始と同時に速やかにおこり、その後はゆっくりと吸着が増加する。これらの吸着速度曲線の形は各試料によって異なり，精練剤の相違が染色初期における酸性染料の吸着に影響をおよぼしていることがうかがわれる。これ



第３－３２図　60℃における各試料の初期染色速度曲線

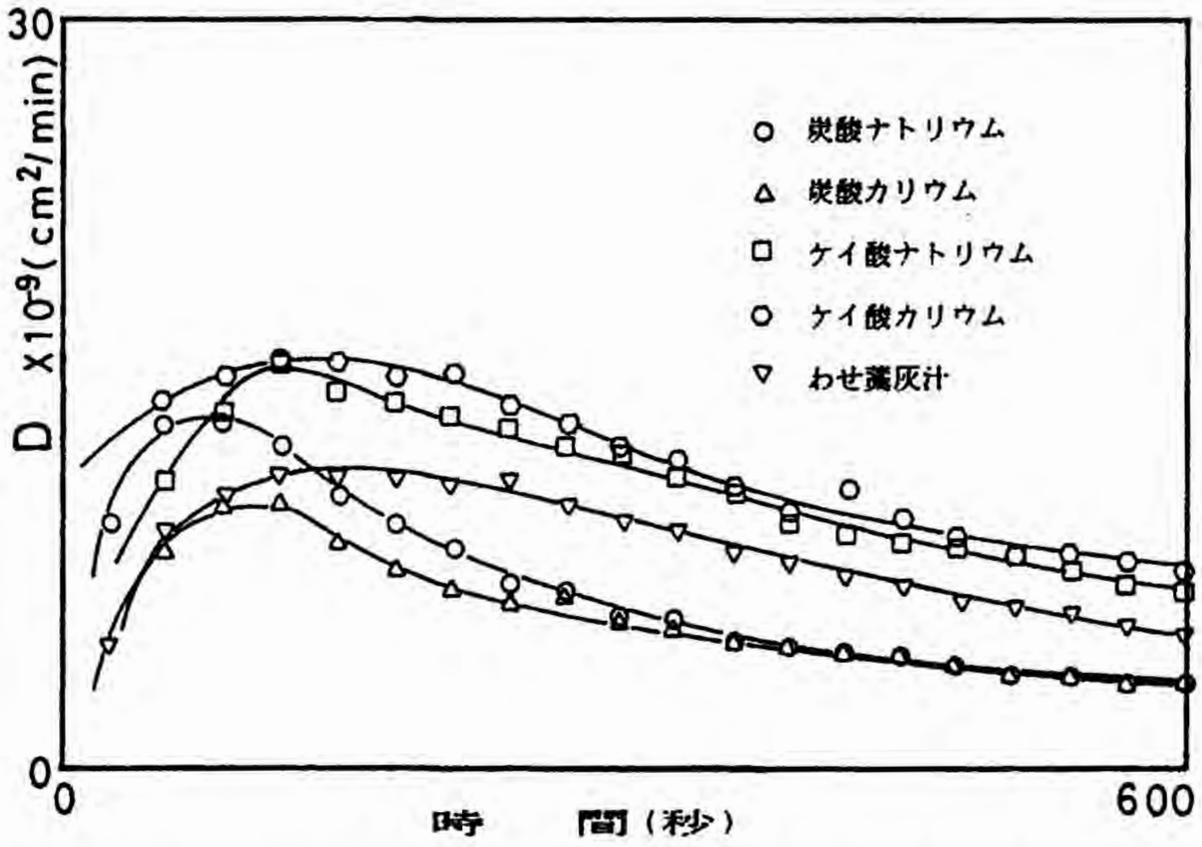
らを詳細に考察するため、３．１項同様に次のように速度曲線の解析を行った。

まず、Hillの式の近似式にみられる、相対吸着濃度（Ct/C∞、Ct：各測定時間tにおける吸着量、C∞：平衡吸着量）と時間（秒）の平方根（$\sqrt{t}$）の関係を求めたところ、第３－３３図に示した例のように、いずれも時間０(切)に外挿されず、また、途中で屈曲点を有する直線を与えた。



第３－３３図　70℃における各試料のCt/C∞と$\sqrt{t}$の関係

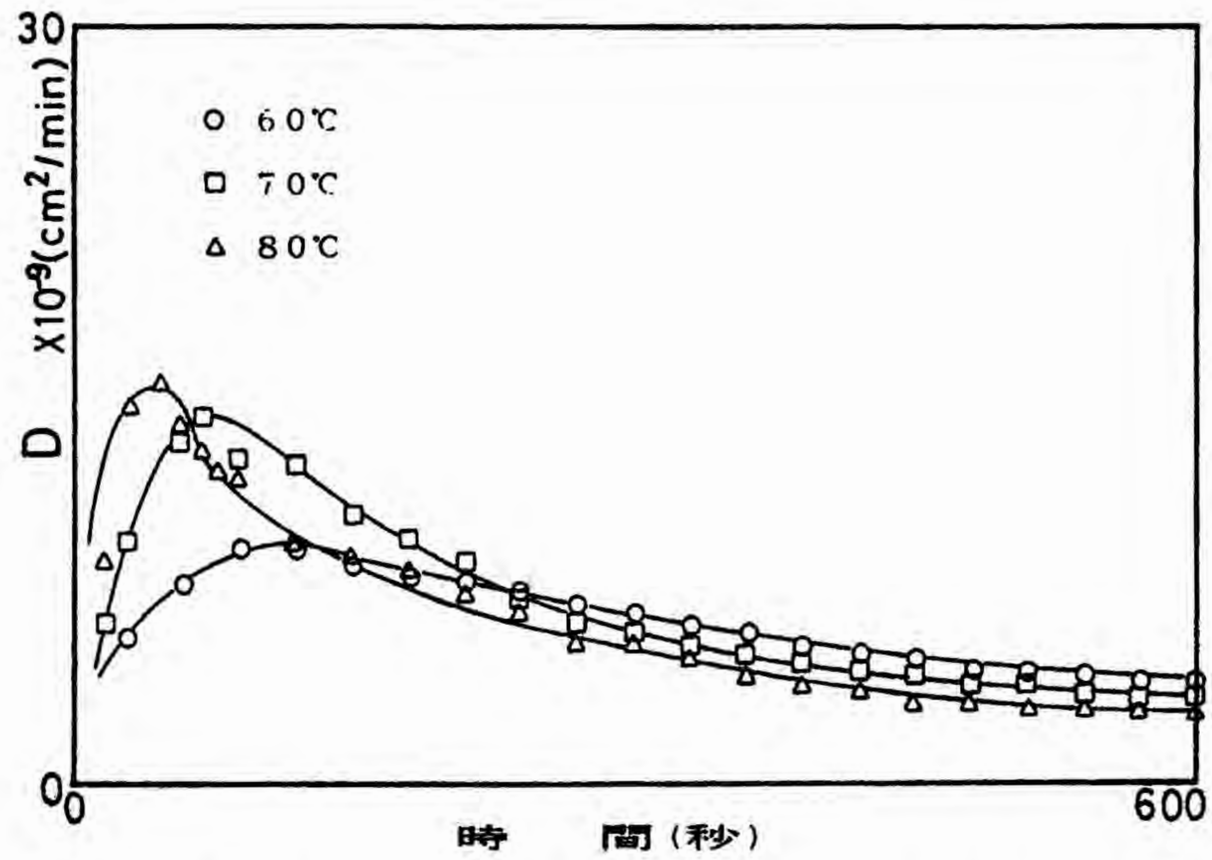
従って、Hillの式の近似式を用いて拡散係数Dを算出しても、一定値を得ることはでき



第３－３４図　70℃における各試料の拡散係数と時間の関係

ない。しかし、この拡散係数Ｄの時間変化の様子の相違は絹繊維の非晶領域中への染料分子の侵入の様子の違いを考察する上で有用であると考えられる。そこで、染色時間ｔと拡散係数Ｄの関係を求めた。それらの例を第３－３４図に示し、Ｃt/Ｃ∞－$\sqrt{t}$のグラフと合わせて考察を行うことにした。

まず、Ｃt/Ｃ∞－$\sqrt{t}$の直線が$\sqrt{t}\rightarrow 0$(ゼロ)に外挿されずにわずかに時間遅れを示しているのは、染料分子が絹繊維の非晶領域の入り口の表面電位障壁を乗り越えるのに要する時間と推定され、また、折れ曲がり点、すなわちＤ－ｔグラフの極大点付近は非晶領域内の表面近くの最も吸着しやすい位置にあるサイトがほぼ染料分子によって、占拠されたことを示しているものと推定される。この後は、吸着がより深いところにあるサイトでおこるため、吸着速度が遅くなりＤ－ｔグラフが示すようにＤの値は減少する。



第３－３５図　炭酸ナトリウムによる精練絹繊維の拡散係数と時間の関係

このDの最大値をDmax とすると、染色温度の高い程、染料分子の動きも絹繊維の非晶領域のセグメントの動きも活発となるので、Dmax を示すまでの時間tも早くなり、しかもDmax の値も大きくなると考えられる（第3－35図）。

次いで、精練剤の種類で見てみると炭酸ナトリウムと炭酸カリウムとでは、Ct/C∞－√t グラフ（第3－33図）の様子に大差は認められない。また、D－t曲線（第3－34図）も炭酸ナトリウムの方が若干Dの値の変化が大きい程度である。しかし、炭酸ナトリウムとケイ酸ナトリウムとでは、大きな違いを示している。すなわち、ケイ酸アニオンによるものの方が、炭酸アニオンによるものよりもCt/C∞－√t グラフ（第3－33図）の折れ曲がり点が遅いにもかかわらず、平衡吸着量は小さい。これは、ケイ酸アニオンの侵入によって精練の際、絹繊維の非晶領域が弛緩されるため、拡散係数は増加する。しかしながら、非晶領域の入り口付近において吸着されたケイ酸アニオンは洗浄してもその極く一部は脱落せずに、染色工程中に染料との交換反応が起こるため、折れ曲がり点は遅くなる。また、非晶領域の奥深い所においてはより多くのケイ酸アニオンが残留し、長時間の染色において侵入してきた染料アニオンと競合し、その分平衡吸着量が小さくなるものと推測される。

なお、ケイ酸ナトリウムとケイ酸カリウムとでは吸着等温線（第3－31図）において差異が認められるが、これはケイ酸アニオンの重合度等の違いによると推定される。また、藁灰汁に含まれる成分は、SiO_2 と K_2O がほとんど[22]のためか、わせ藁灰汁で精練した絹繊維の染色の熱力学パラメーターの値（第3－13表）はケイ酸カリウムのそれと比較的類似していることが認められた。

3．7　日光暴露絹糸の染色性

3．7．1　等温吸着平衡の測定結果

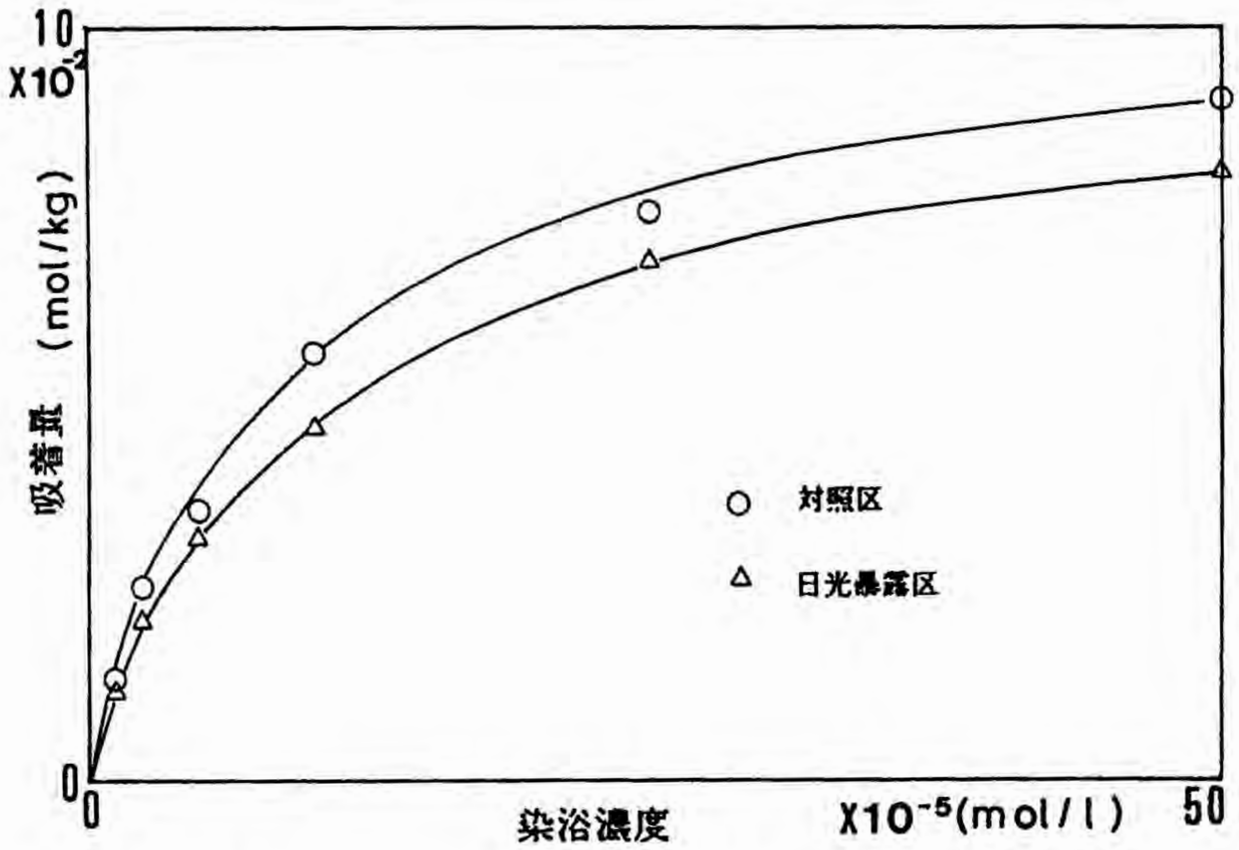
第3－36図に60℃における測定結果の一例を示した。

今まで同様に他の測定温度の結果から、Gilbert-Rideal の式を用いて算出した標準親和力（$-\Delta\mu^\circ$）並びに Scatchard's plots から求めた飽和値（$[S]_f$）さらに$-\Delta\mu^\circ$の温度変化から得られた吸着熱（$-\Delta H^\circ$）の値をそれぞれ第3－14表に示した。

これらの結果を見ると、太陽光に曝された絹繊維は、標準親和力にほとんど差異のないものの、飽和値や吸着熱においては対照区に比較して小さな値を示している。

このことから、絹繊維は太陽光に曝されることにより、非晶領域の微細構造に変化が起

こるのではないかと考えられる。



第３－３６図　60℃における各試料の吸着等温線

第３－１４表　各試料に対するC.I.Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

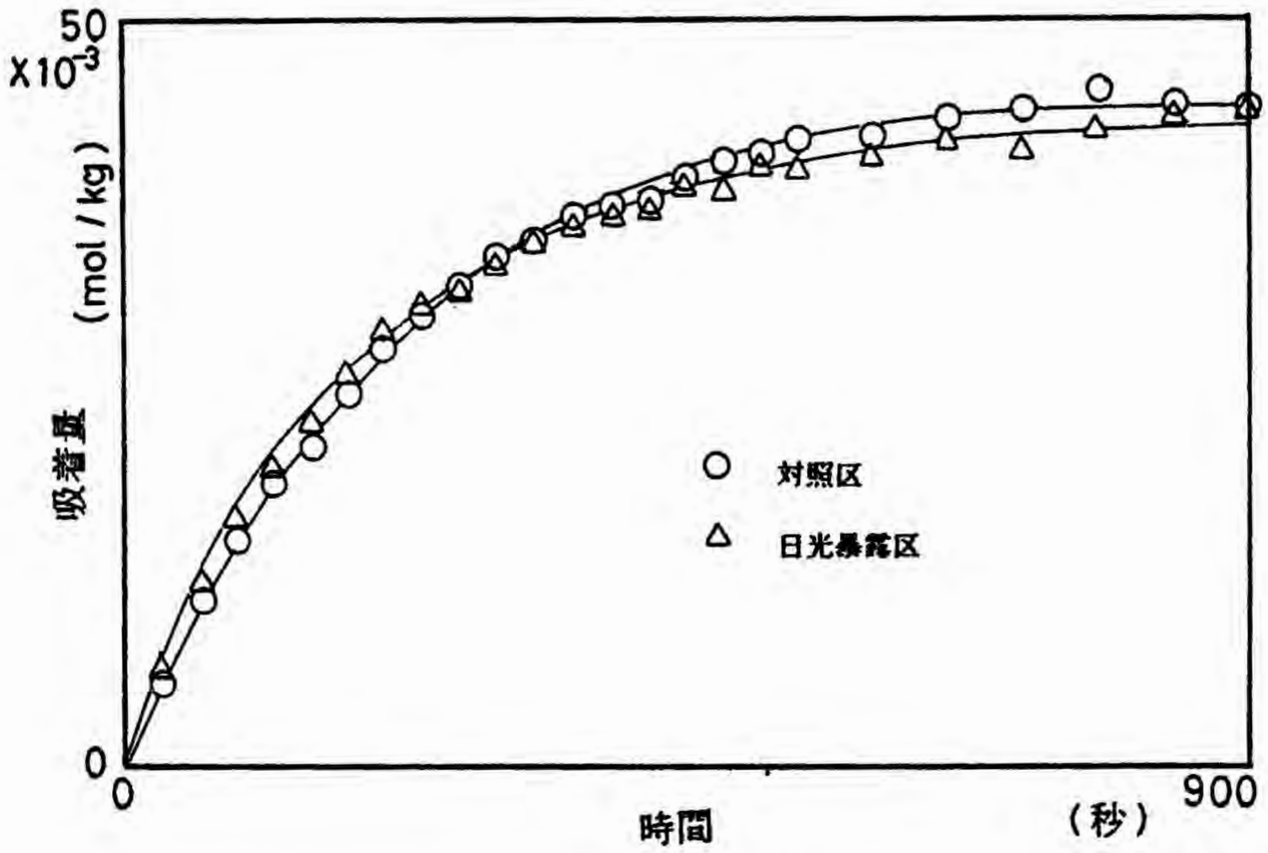
試料名（練り減り率）（直径）	測定温度（℃）	飽和値 $[S]_f$ ($\times10^{-2}$ mol/kg)	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	吸着熱 $-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
日光暴露区 (17.7％) (1.52×10^{-3} cm)	60	9.20	12.4	15.7
	70		12.4	
	80		12.2	
対照区 (17.7％) (1.52×10^{-3} cm)	60	9.70	12.7	17.7
	70		12.5	
	80		12.4	

３．７．２　等温初期染色速度の測定結果

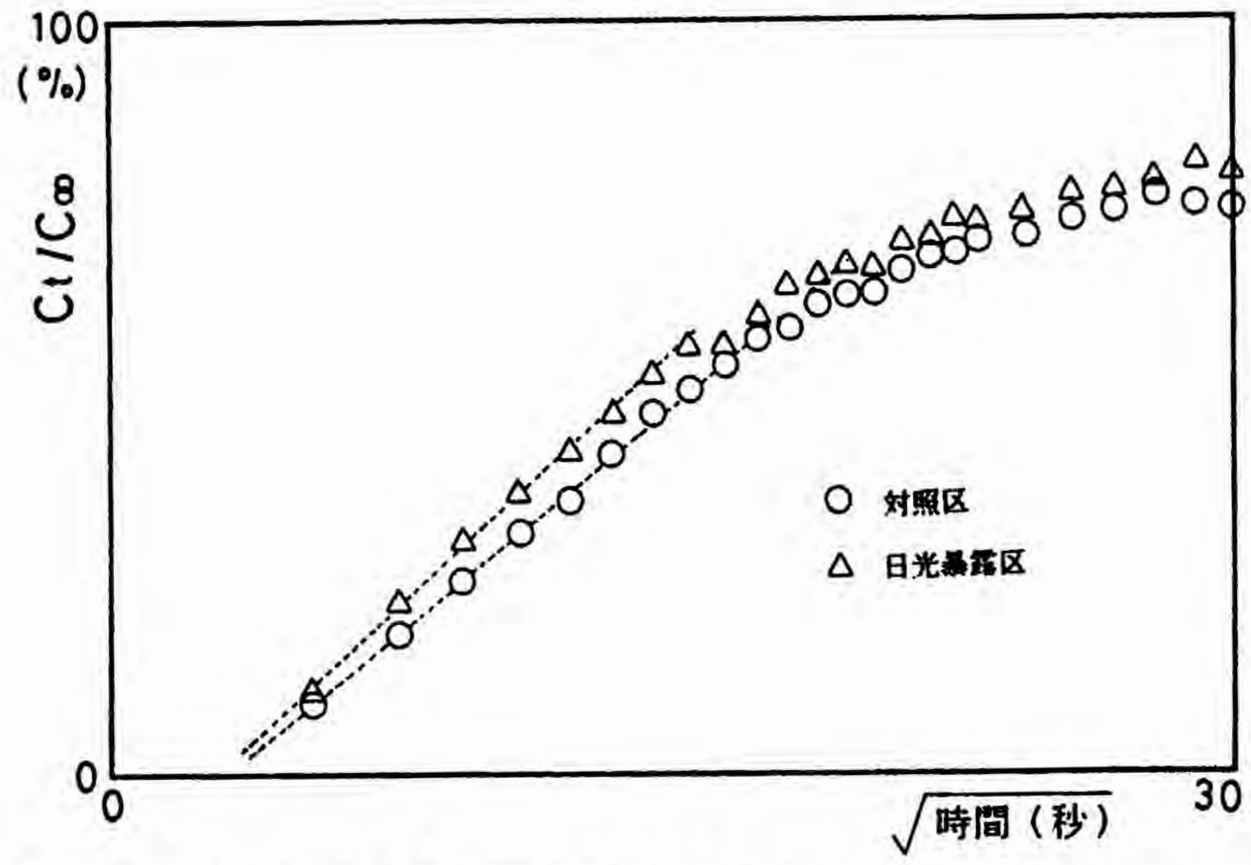
第３－３７図に、Ａ型測定装置による60℃の測定結果の一例を示した。

これを見ると、太陽光に曝された絹繊維は染色の極く初期においては、対照区より多くの染料を吸着するが、時間の経過とともに吸着量は対照区より小さくなることがわかる。

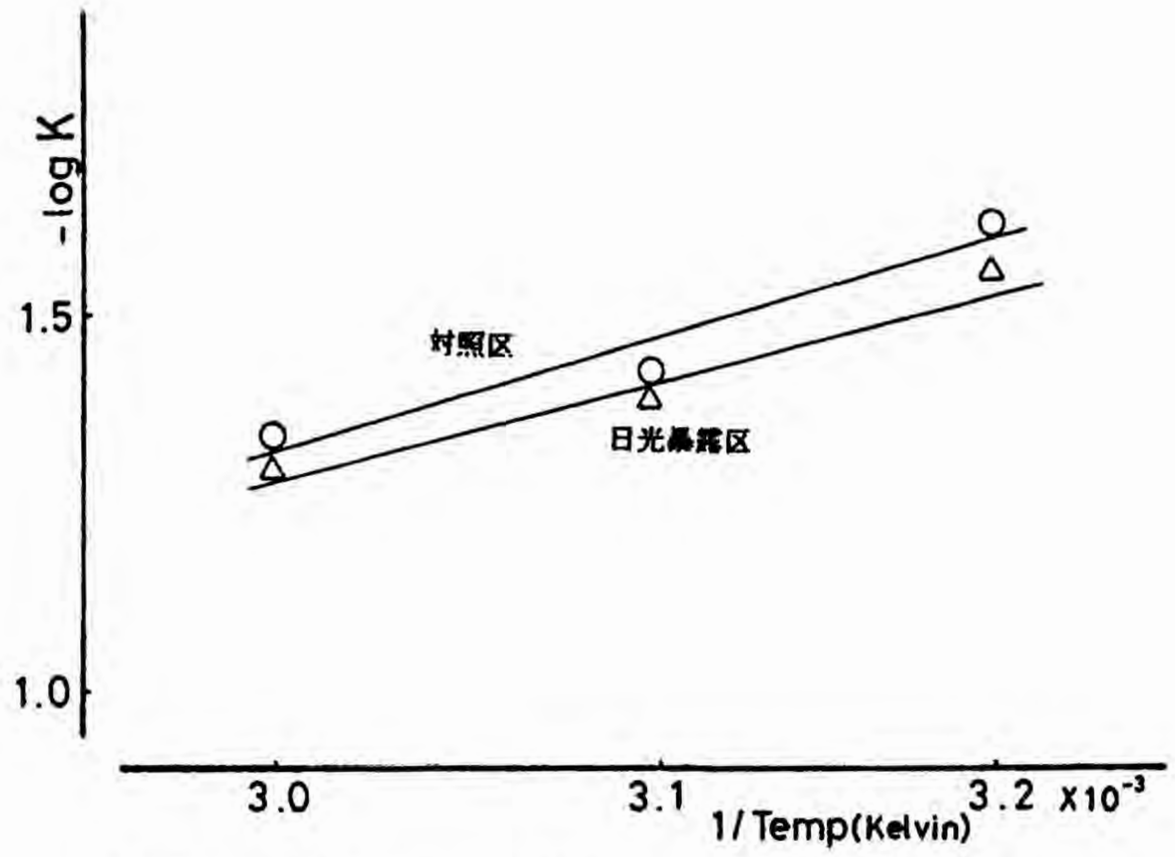
そこで、このことを更に詳しくみてみるために、３．２項同様にCt/C∞（各測定時間tにおける吸着量Ct の平衡吸着量C∞に対する比）と時間（秒）の平方根との関係を求めてみると第３－３８図のようになった。



第３－３７図　60℃における各試料の初期染色速度曲線



第３－３８図　60℃における各試料のＣｔ/Ｃ∞と√ｔの関係



第３－３９図　-logKと1/Temp(Kelvin)の関係

また、この直線の勾配を、３．２項と同様にＫとして求め、その対数をとり、絶対温度の逆数に対してプロットしてみると、第３－３９図に示すように直線関係を与えた。この直線の傾きも同様にαとして求め、第３－１５表にまとめて記した。

これを見ると、Ｋ値は太陽光に曝された絹繊維の方が対照区に比べて大きかったが、α値は逆に小さかった。

第３－１５表　各試料のＫおよびαの値

試　料　名	測定温度（℃）	K（×10^{-2}）	α（×10^{3}）
日光暴露区	40	2.70	1.41
	50	4.06	
	60	5.06	
対照区	40	2.32	1.51
	50	3.70	
	60	4.56	

以上のような日光暴露絹繊維の飽和値や吸着熱の減少、および初期染色速度の増加（Ｋ値の増加）や染料拡散の温度効果の減少（α値の減少）などの測定結果を総括すると以下のように推定できるであろう。

すなわち、窓ガラス越しの太陽光とはいえ、それによって絹繊維はその非晶領域に存在するチロシンやトリプトファン近くのペプチド結合が、活性化された酸素により酸化切断[23]され、非晶領域がより疎になり染色の初期における染料分子の繊維内部への侵入が、対照区に比べ容易になったものと考えられる。

また、塩基性染料の日光暴露された絹繊維に対する吸着量は減じる[24]、と報告されていることから考えて、非晶領域に存在し、酸性染料がタンパク質と結合するとき、その最大量を決定するヒスチジン、リジン、アルギニン等の塩基性アミノ酸[25]も同様に、ペプチド結合部分での切断に留まらず、一部は分解[26]にまで至っているものと思われる。そのために、飽和吸着量は対照絹繊維に比べ、小さくなったものと考えられる。

4．結　　言

本章では、養蚕から始まる絹繊維製品製造工程のうち、養蚕・製糸・製織・精練・精練後の各工程で、処理条件の異なる試料を作製し、各試料について、均染型の酸性染料 C.I. Acid Orange 7（略号 O RⅡ）の等温初期染色速度を、前章で検討した二つの測定装置を用いて測定した。また、常法による等温吸着平衡の測定も行った。

その結果、前章で試作した二つの初期染色速度測定装置はどちらも、絹繊維が先天的に持つ差異や製造工程中の処理条件の差異による、染料吸着料の違いを捉えることが出来ることがわかった。

すなわち、蚕品種が異なることによって、等温初期染色速度にも飽和吸着量にも差異が認められ、それぞれの蚕品種によって非晶領域構造が若干異なっていることが判った。また、交雑によっても異なった結果を与えるが、これらには交雑の際の雄の形質と雌の形質がそれぞれの交雑種の非晶領域構造の配向と大きさに強く関与してくるようであった。

次いで、繭層部位間における染色性の違いでは、飽和吸着量は外層部から内層部になるに従い小さくなり、等温初期染色速度は外層が一番大きく、中層と内層ではほとんど差が見られなかった。すなわち、絹繊維は繭の内層部にいくほど結晶化度が高くなるという、繭層部位ごとの物性試験の結果が示すのと同様の傾向が、染色性の結果からも見られた。

更に、繰糸方法の違いによる染色性への影響では、座繰繰糸で得られた絹繊維は、多条繰糸で得られた絹繊維よりも飽和吸着量・等温初期染色速度共に僅かに小さかった。これは、多条繰糸より座繰繰糸の方が、繰糸湯温度が高くまた繰糸速度も早いために、結晶領域の僅かな増加が起こったためと理解した。

また、ロート油および硫酸化リシノール酸の染色性への影響では、生糸時にロート油および硫酸化リシノール酸溶液に浸漬された絹繊維に対する飽和吸着量・等温初期染色速度は、共に対照絹繊維との差異が認められ小さな値となった。このことから、ロート油および硫酸化リシノール酸は精練後も絹繊維の非晶領域中に僅かに残留し、ロート油や硫酸化リシノール酸が酸性染料同様アニオン性であるために酸性染料の吸着を阻害しているのではないかと推測した。

そして、弾性限界点以上に伸長された絹繊維の飽和吸着量は、僅かではあるが未伸長の絹繊維に比べて大きく、等温初期染色速度は小さかった。これは、伸長されることにより、絹繊維は微細構造に変化を受けるが、その変化は繊維表面と内部では様子が異なるためと

解釈した。

更に、精練剤の違いによる染色性の差異では、４種類の異なった精練剤及びわせ藁灰汁を用いて精練を行い、得られた絹繊維のＯＲⅡ吸着量の変化を測定した。その結果、精練剤の種類により、飽和吸着量にも等温初期染色速度にも差異が認められ、ケイ酸塩で精練された絹繊維は炭酸塩で精練された絹繊維より等温初期染色速度が大きかった。また、わせ藁灰汁で精練した絹繊維の熱力学的パラメーターの値は、藁灰汁に含まれる成分のほとんどがSiO_2とK_2Oであるため[22]か、ケイ酸カリウムで精練した場合のそれに比較的類似していた。

最後に、太陽光に曝された絹繊維の染料吸着量の変化では、塩基性染料の吸着量の減少の原因として、酸性アミノ酸の分解が報告されているが、塩基性アミノ酸も同様に一部、分解にまで至っているのか、伸長した絹繊維の場合とは逆に、飽和吸着量は小さくなり、等温初期染色速度は対照区に比較して僅かに大きかった。

文　　献

1) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究会（大阪），p.107（1981）

2) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄；蚕品種による酸性染料の染色性の相違，日蚕雑，56，422（1987）

3) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄；絹の酸性染料による染色性の繭層部位間の差異，日蚕雑，57，114（1988）

4) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄；座繰繰糸及び多条繰糸された絹糸の酸性染料による染色性，日蚕雑，57，129（1988）

5) Tetsuo Nakajima,Yoshiaki Shimizu,Masayoshi Shikata and Mitsuo Kimura;Influence of Turkey Red Oil on the Dyeing Properties of Silk with Acid Dye,J.Sericult.Sci. Japan,58，20（1989）

6) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄；硫酸化リシノール酸が絹の染色性に及ぼす影響，日蚕雑，58，175（1989）

7) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄；弾性限界点以上に伸長された絹糸の染色性，日蚕雑，57，196（1988）

8) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄；精練剤が酸性染料の吸着速度に及ぼす影響，日蚕雑，56，522（1987）

9) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄；日光暴露絹糸の染色性，日蚕雑，57，49（1988）

10) 中川房吉：生糸の品質と織物（木暮槇太監修），技報堂（東京），p.45（1956）

11) 荻原清治；絹撚糸論，荻原清治先生遺稿刊行会（長野），p.74（1977）

12) 木村光雄；日本学術振興会染色加工第１２０委員会年次報告，32，（1981）

13) 清水慶昭，清水久美子，奥　昌子，木村光雄；フラボン系天然染料の絹に対する染着と媒染機構，日蚕雑，52，226（1983）

14) 道明美保子，大久保球子，清水慶昭，木村光雄：酸性染料による絹の染色に及ぼす尿素の影響，日蚕雑，54，143（1985）

15) 木村光雄；染浴の基礎物理化学，繊維研究社（東京），p.69（1979）

16) 木村光雄；染浴の基礎物理化学，繊維研究社（東京），p.60（1979）

17) 例えば，

石川　博；絹繊維の微細構造に関する研究，学位論文（東京大学），p.186（1961）

飯塚英策；続絹糸の構造（北條舒正編），信大繊維学部（長野），p.166（1980）

など

18) 例えば，

島田潤一，荻原清治：繰糸張力に関する研究（１）－繰糸張力と生糸の強度，伸度および収縮性との関係－，日蚕雑，39，359（1970）

渡瀬久也，間宮　元，唐沢定夫；製織工程中における絹糸の機械的性質の変化について，日蚕雑，44，220（1975）

皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究会（大阪），p.115（1981）

劉　冠峰，坂部　寛，宮原達男，有本　肇；極細・極太繭糸と巻取速度の相違による生糸の引張り性質，日蚕雑，55，461（1986）

など

19) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究会（大阪），p.115（1981）

20) 桑原　昂；絹糸の脆化に関する電子顕微鏡的研究（第１報）－乾熱による脆化作用について，繊学試，23，477（1967）

21) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究会（大阪），p.65（1981）

22) 例えば，

皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究会（大阪），p.58（1981）

加藤　弘；絹繊維の加工技術とその応用，繊維研究社（東京），p.12（1987）

など

23) 皆川　基；絹の科学，関西衣生活研究会（大阪），p.477（1981）

24) 中西正喜，小林　啓；絹フィブロインの微細構造について（Ⅴ）－日光曝露による絹フィブロインの崩壊について－，日蚕雑，22，117（1953）

25) 会田源作，三石　賢；絹糸の構造（伊藤武男監修），千曲会出版部（長野），p.166（1957）

26) 荻原清治；生糸の品質と織物（木暮槇太監修），技報堂（東京），p.300（1956）

第４章　絹に対する酸性染料の染色速度に影響をおよぼす染浴条件に関する研究

1．緒　　言

前章においては、第２章で試作した二つの初期染色速度測定装置を用いて、養蚕から始まる各工程における諸条件の、僅かな差異によって生じる絹繊維の染料吸着量の違いを、把握出来ることを示した。

そこで本章では、前章で明らかにした、その繊維固有の差異や各製造工程における諸条件の僅かな差異による染料吸着量の相違が、染浴のｐＨを変化させたり[1~3]、染浴のｐＨ調節剤を変えたり[4]、また染浴に無機塩を添加することによって受ける影響を[5~7]、第２章で試作した二つの初期染色速度測定装置を用いて測定した。

2．実　　験

２．１　試料絹繊維・染料および試薬

カネボウKK製の精練済み平織絹布（14目付羽二重）を、非イオン界面活性剤ノイゲンＨＣ（1g/l）を用いて、80℃で30分間洗浄し、自然乾燥させた後ほぐして得た経糸[4]と、第３章で検討したものの中から、蚕品種の違いによるものでは、現行蚕品種・支21号および漢口赫繭[8]、繭層部位の違いによるものでは、外層繭糸と中層繭糸[9]を、またロート油に浸漬処理した絹繊維[10]も供試した。

染料としては、半井化学薬品KK製特級試薬OrangeⅡ（C.I.Acid Orange7）を用い、染浴ｐＨの調整には、特級試薬の酢酸および塩酸を用いた。

無機塩としては、特級試薬の酢酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを用いた。

また、ロート油は一般に繊維用として市販されているものを用いた。

２．２　等温初期染色速度の測定

第２章で検討を加えた、ミクロフローセルを用いるＡ型と、角吸収セルを用いるＢ型の両方で行い、ミクロフローセルを用いた場合の測定条件は、染浴濃度５×10^{-5}mol/l 、測

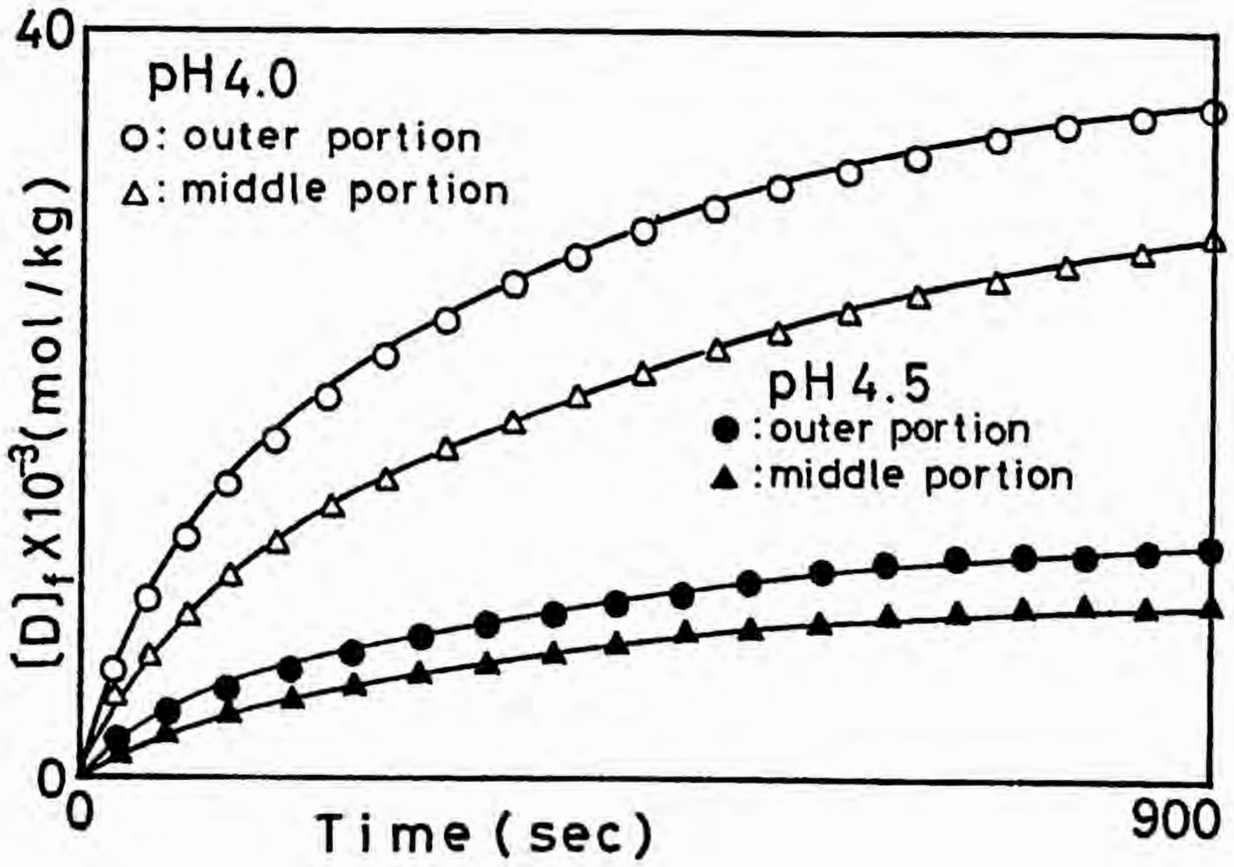
定温度50℃、浴比1:20,000であった。ｐＨ調節剤には、酢酸・塩酸の特級試薬を用い、どちらもｐＨ４で行った。酢酸ナトリウムを用いる場合は、酢酸酸性浴に0.002mol/l添加した。また染浴の撹拌速度は200rpmで、染色開始より 900秒まで測定した。

角吸収セルを用いた方法では、染浴濃度５×10^{-5}mol/l 、測定温度40℃、浴比 1:3,000で行った。ｐＨは、酢酸で 4.0と 4.5に調整して行った。酢酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを用いる場合は、酢酸酸性浴にそれぞれ0.002mol/l添加し、ｐＨ４に調整した。また染浴の撹拌速度は400rpmで、染色開始より 900秒まで測定した。

３．結果および考察

３．１　染浴ｐＨが初期染色速度におよぼす影響

第２章において、染浴ｐＨによって染料吸着量は大きく変化し、ｐＨが上がることにより染色速度は小さくなることを知った。また第３章においては、繭層部位によって初期染色速度に差異のあることを知った。そこでこれらの試料を用いて、染浴ｐＨを上げて染色した場合、この染色速度の差異はどうなるのかを知る目的で測定を行った。その結果、第４－１図に示すように、上記第２章２．３．２項の結果と同様にｐＨが高いと染色速度は小さくなったが、外層繭糸と中層繭糸の間の染料吸着量の差異は、それほど小さくならなかった。



第４－１図　染浴ｐＨが初期染色速度におよぼす影響

３．２　ｐＨ調節剤の違いが初期染色速度におよぼす影響

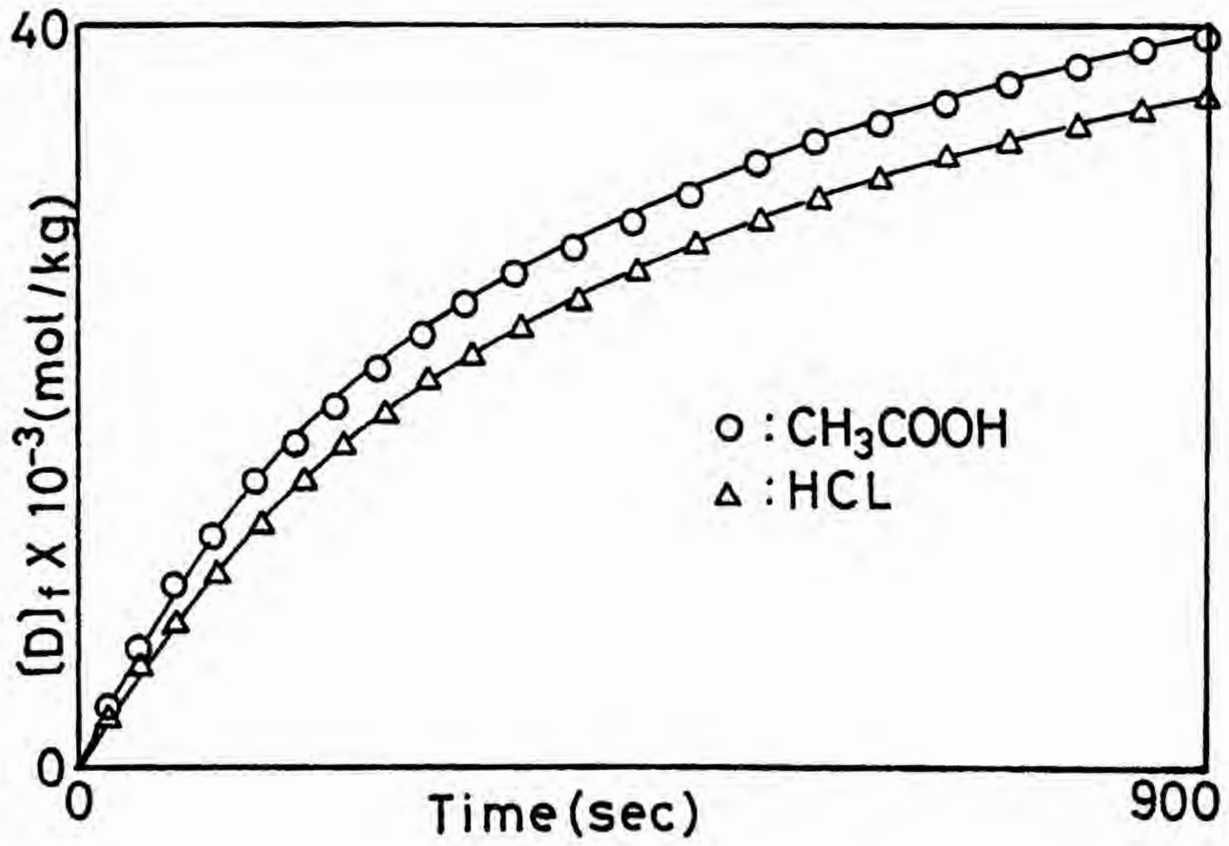
Ａ型測定装置による、40･50･60℃における測定開始より 900秒までの、時間と吸着量の関係を、それぞれ第４－２図から第４－４図に示した。

これを見ると、酢酸でｐＨ４に調整した場合の方が、塩酸でｐＨ４に調整した場合より染色速度は大きいが、染浴温度が高くなるとこの両者の差は小さくなる。塩酸でｐＨ４に調整した場合の塩酸濃度は 1.0×10^{-4} mol/l であるので、酢酸でｐＨ４に調整した場合の酢酸濃度(8.8×10^{-4} mol/l)の方が高い。酢酸は水溶液中で、下記（１）式のように解離し、生じたプロトンが絹中アミノ基などに吸着される（（２）式）。

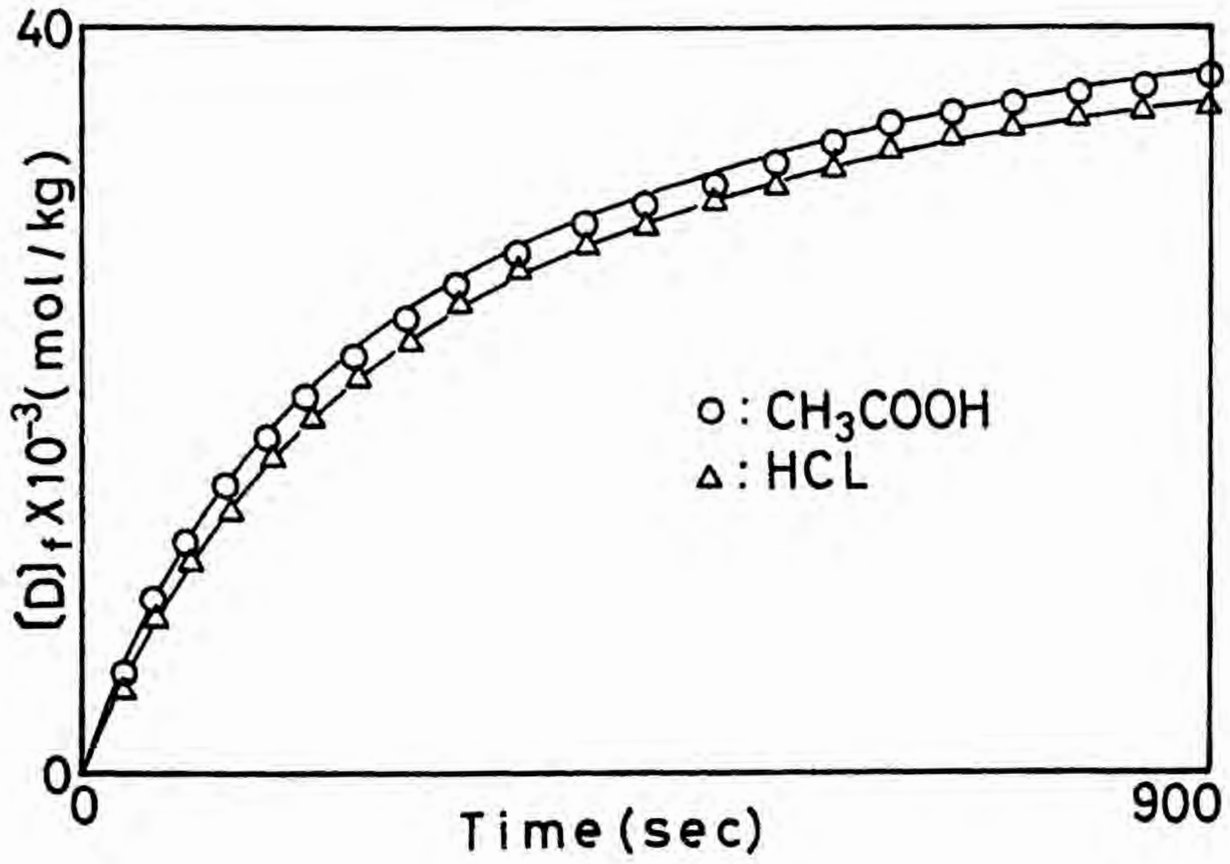
$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + \underset{(H_3O^+)}{H^+} \qquad (1)$$

$$Silk-NH_2 + H^+ \rightleftarrows Silk-NH_3^+ \qquad (2)$$

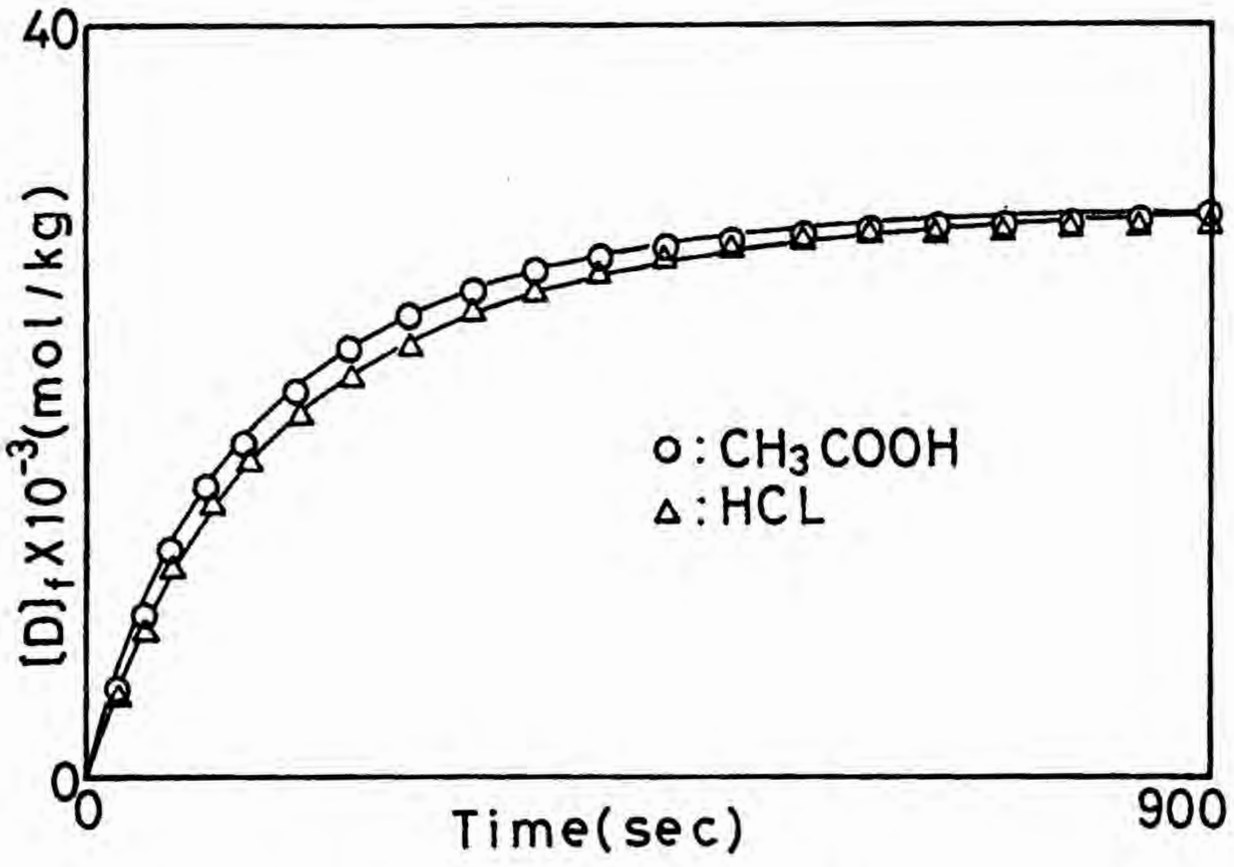
（１）式から（２）式へと反応は進行し、酢酸の解離が促進され、酢酸による調整の場合の絹中プロトン化アミノ基の方が、塩酸による場合のそれより多くなっていると考えられ、それが染色速度に反映されている。しかるに、アミノ基へのプロトンの付加は発熱反応であるので、温度が高くなると（２）式の逆反応が大きくなって、プロトン化アミノ基量が減少するため、染着量が減少する。すなわち、温度が高い場合には平衡吸着量が低くなるため差が出ないと考えられる。



第４－２図　４０℃における酢酸と塩酸による初期染色速度の相違



第４－３図　５０℃における酢酸と塩酸による初期染色速度の相違



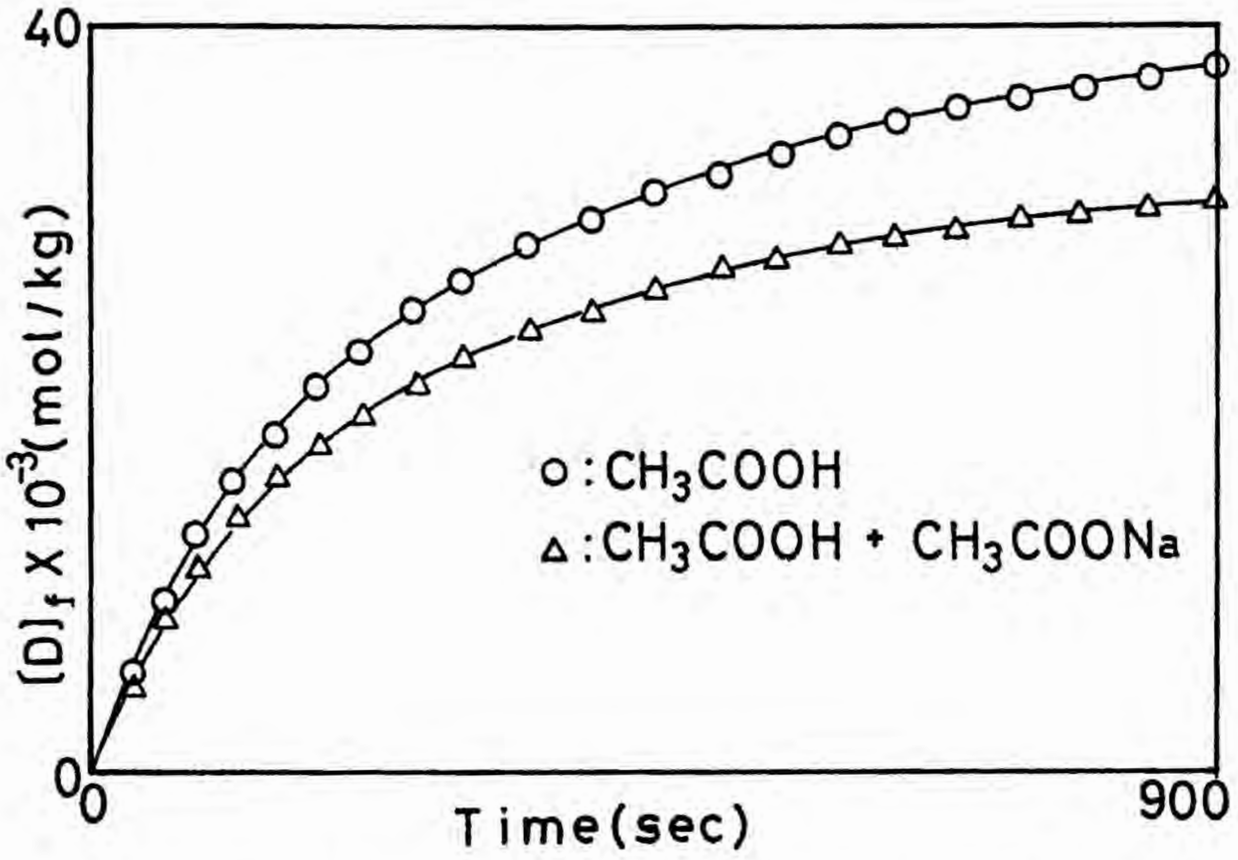
第４－４図　６０℃における酢酸と塩酸による初期染色速度の相違

３．３　無機塩の添加が初期染色速度におよぼす影響

A型の染色速度測定装置を用いて、酢酸のみでｐＨ４に調整した区と酢酸と酢酸ナトリウム（0.002mol/l）でｐＨ４に調整した区の、５０℃における絹布をほぐして得た経糸の、測定開始より900秒までの時間と吸着量の関係を、第４－５図に示した。

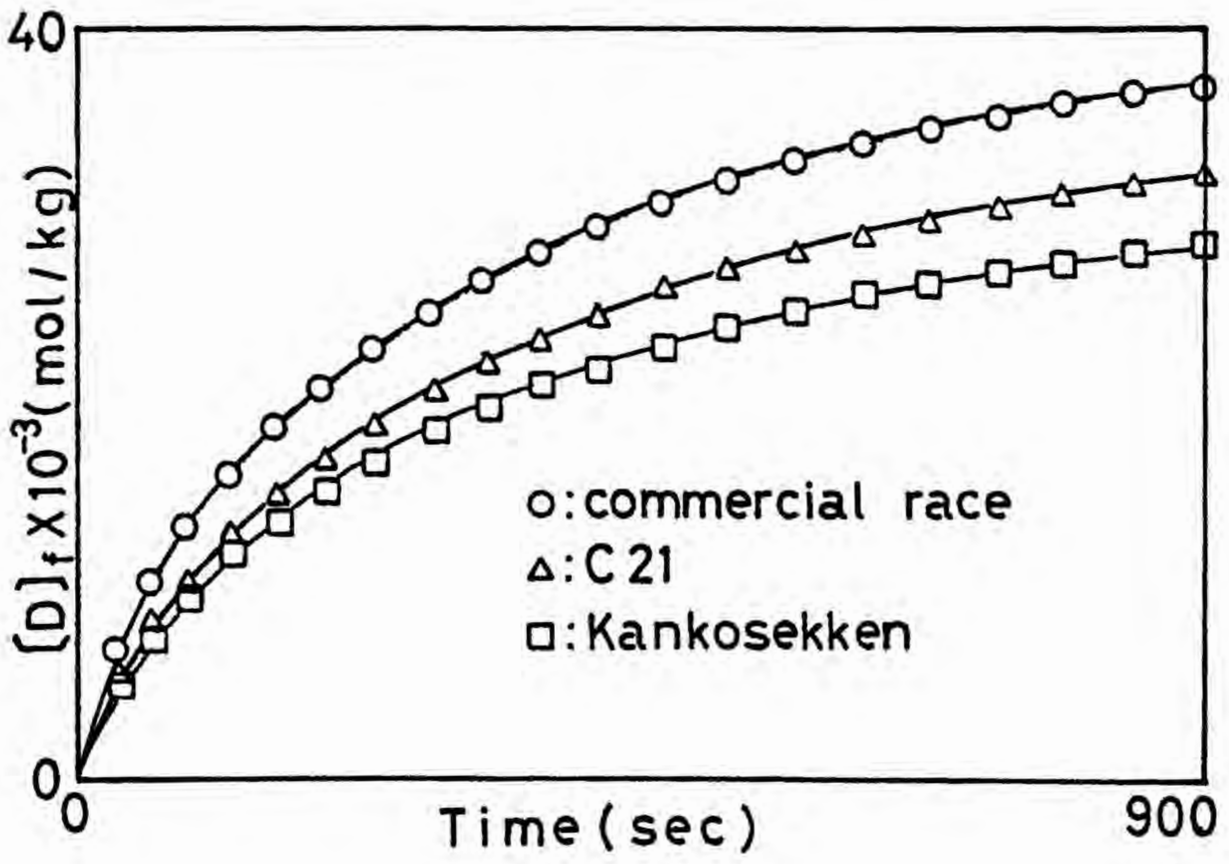
これを見ると、酢酸だけで調整した区の方が、酢酸に酢酸ナトリウムを添加して調整した区より相当大きい。この傾向は、４０℃および６０℃においても同様であった。酢酸のみによる区の酢酸の初濃度は、8.80×10^{-4} mol/l で、酢酸に酢酸ナトリウムを添加した区の酢酸の全濃度は、1.17×10^{-2} mol/l である。すなわち、後者の電解質濃度が前者のそれより約１５倍も高い。従って、後者の場合には絹中のプロトン化アミノ基へ先ず、酢酸ア

ニオンが吸着し、次いで、後から拡散してきた染料アニオンとの交換反応が起こるため、染色速度が小さくなったと考えられる。

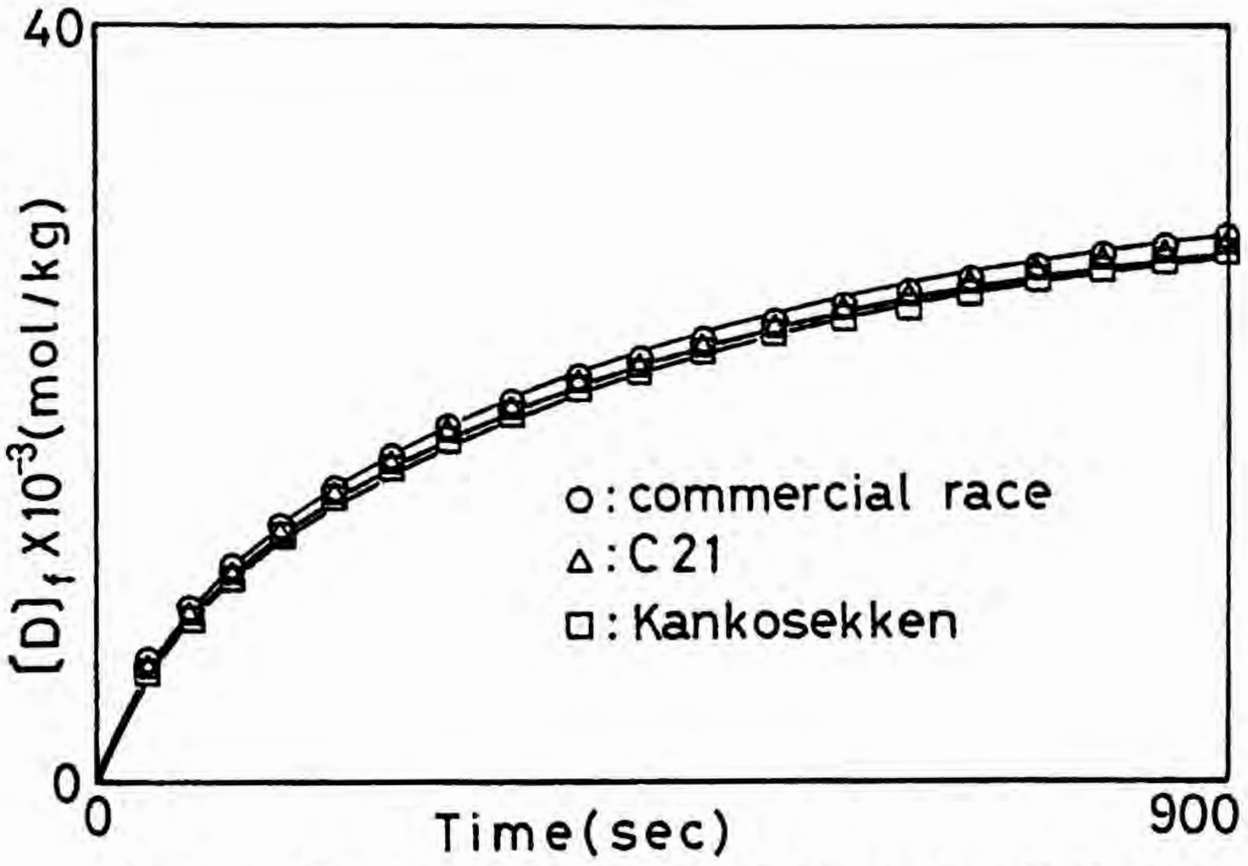


第４－５図　酢酸のみと酢酸に酢酸ナトリウムを添加した染浴での初期染色速度の相違

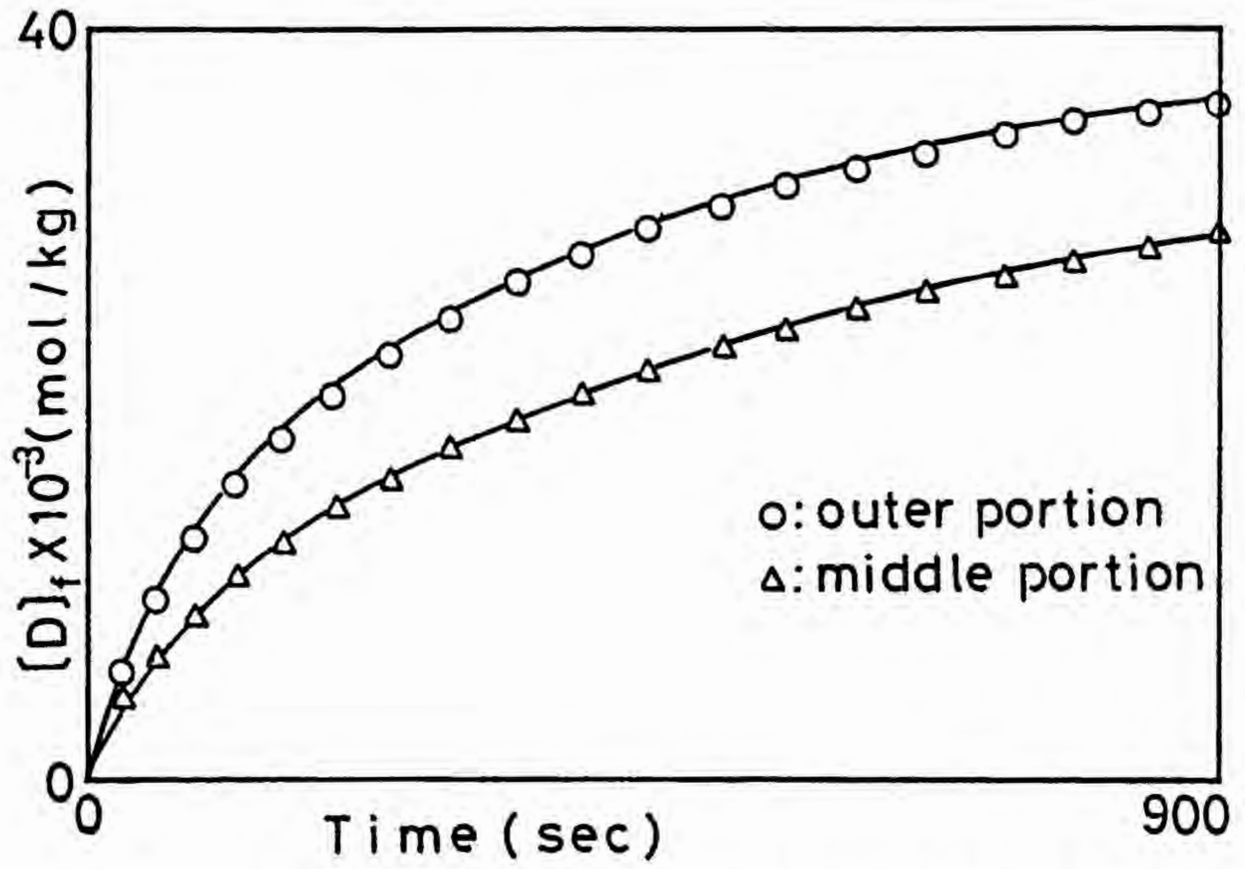
更に、第３章において検討した中、蚕品種間で染色速度の差異の程度が大きかった現行蚕品種・支21号及び漢口赫繭、繭層部位間で染色速度の差異の程度が大きかった外層繭糸と中層繭糸、またロート油浸漬処理絹糸における、この酢酸と酢酸ナトリウムで調整した染浴での、Ｂ型の測定測定装置を用いた測定結果を、第４－６図から第４－１１図に示した。



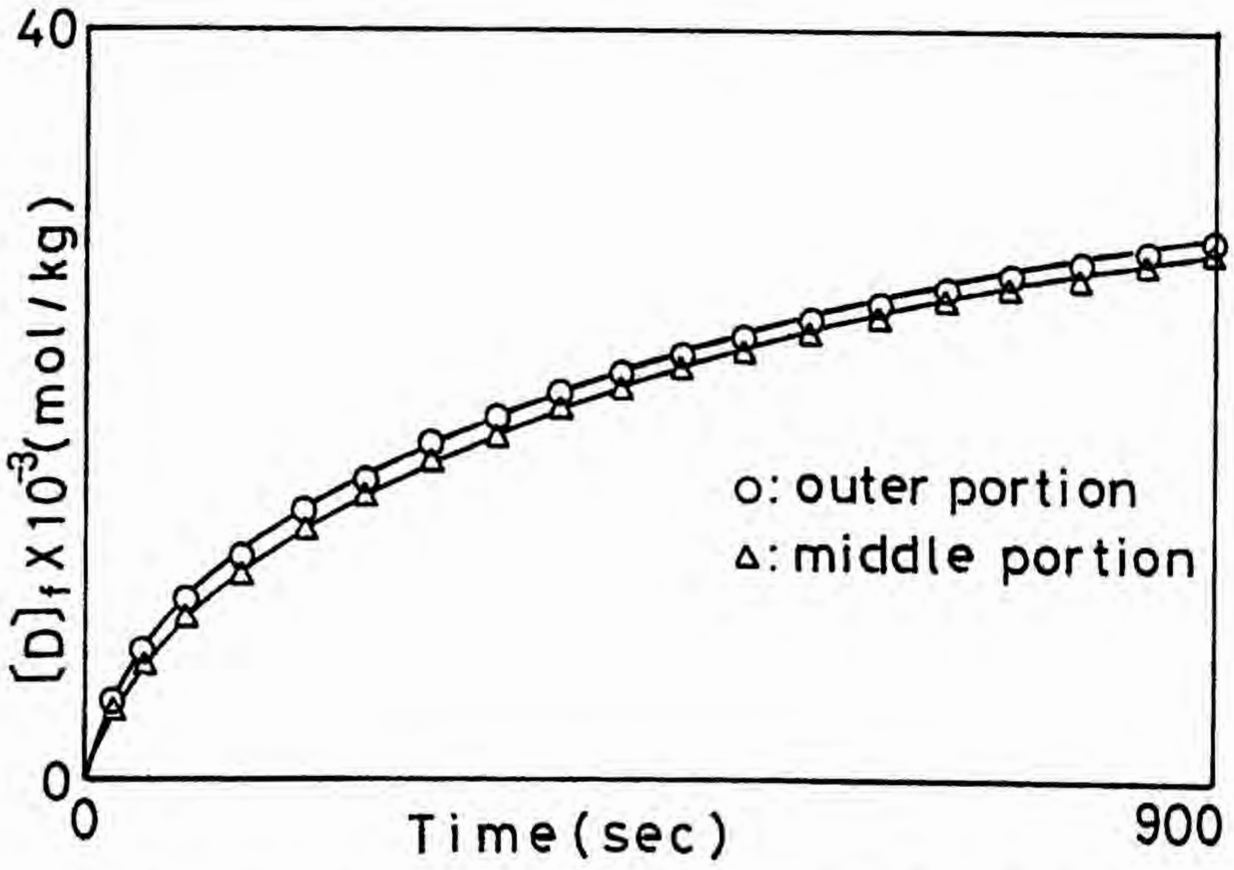
第４－６図　酢酸のみによる染浴での蚕品種の違いによる染色速度の相違



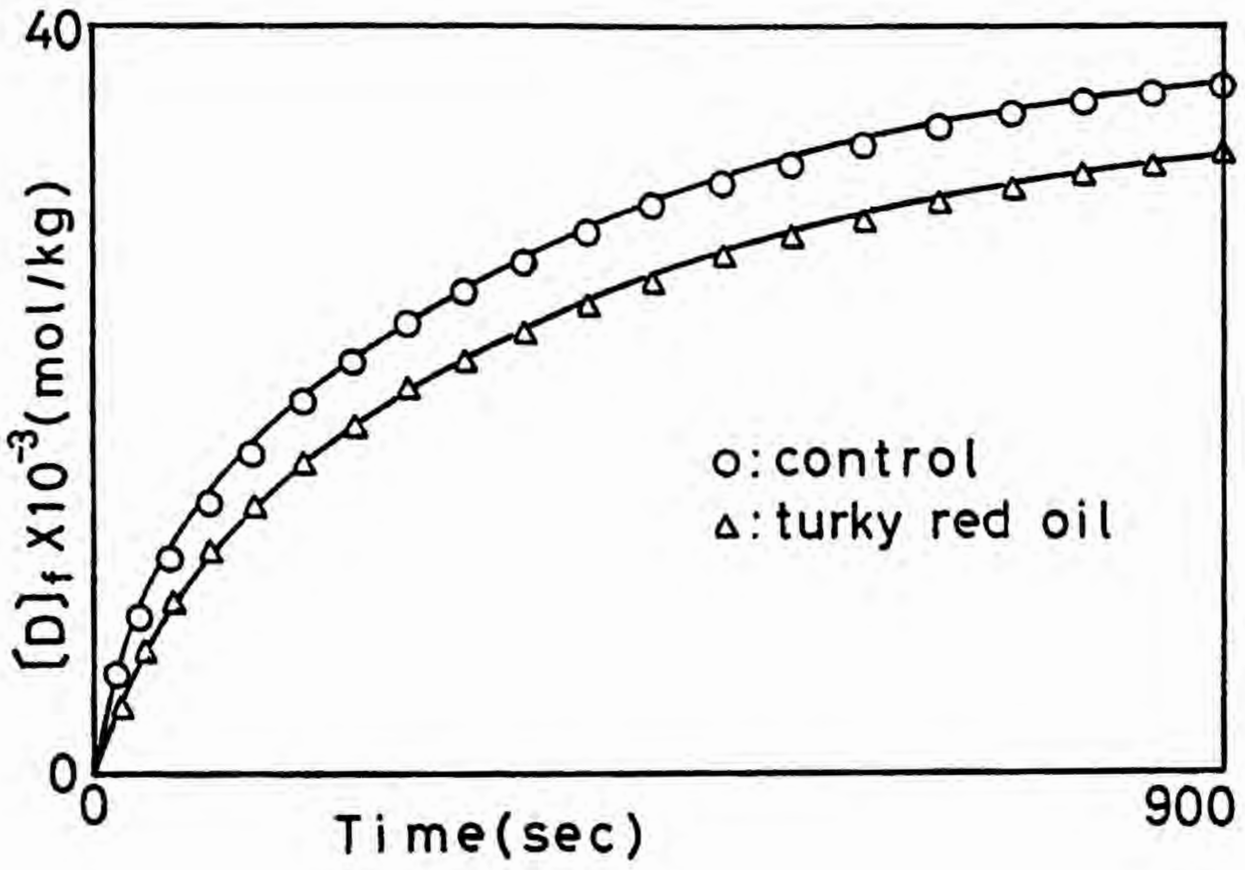
第４－７図　酢酸と酢酸ナトリウムによる染浴での
蚕品種の違いによる染色速度



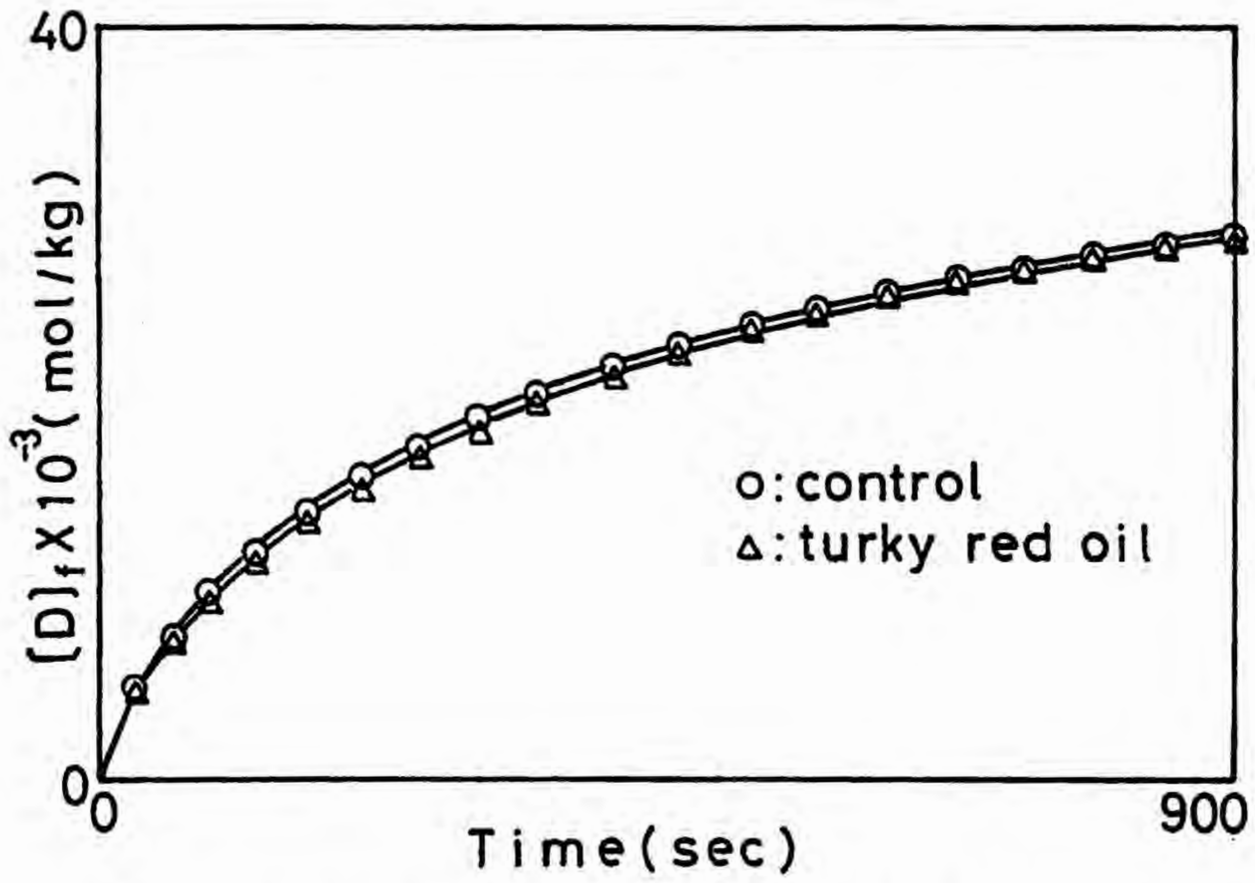
第４－８図　酢酸のみによる染浴での繭層部位による染色速度の相違



第４－９図　酢酸と酢酸ナトリウムによる染浴での
繭層部位による染色速度



第４－１０図　酢酸のみによる染浴でのロート油浸漬絹処理繊維の染色速度の相違



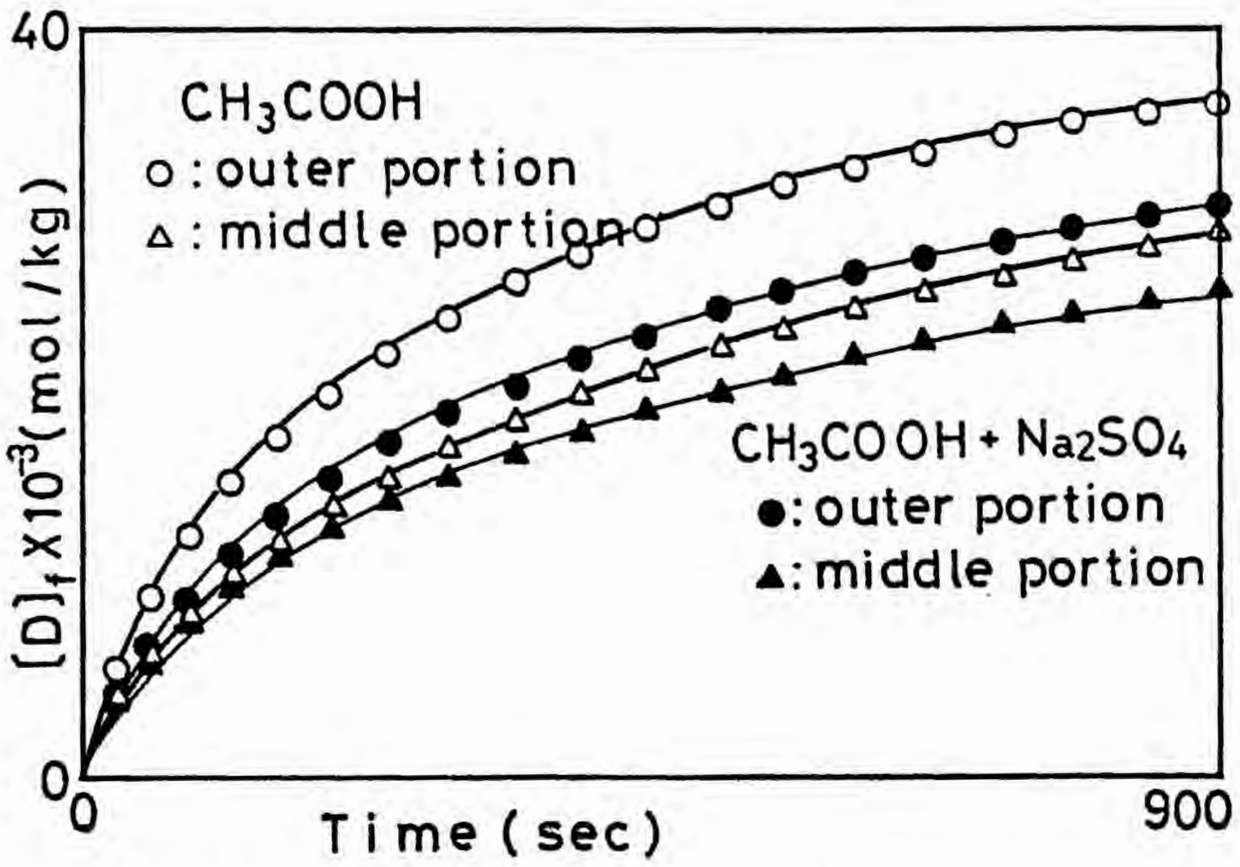
第４－１１図　酢酸と酢酸ナトリウムによる染浴でのロート油浸漬処理絹繊維の染色速度

これを見ると、どの実験区も酢酸だけで調整した染浴では、大きな速度の差のあったものが、酢酸に酢酸ナトリウムを添加した染浴では、速度は少し小さくなるものの、速度の差は殆どなくなり、どれもほぼ同じ速度の値を示すことがわかる。

次いで、酢酸に硫酸ナトリウムを酢酸ナトリウムと同モル数（0.002mol/l）添加した染浴で、第３章で染色速度に大きな差異のみられた外層繭糸と中層繭糸を用いて染色速度を測定し、その結果を第４－１２図に示した。

これを見ると、酢酸のみによる染浴での速度より遅くはなるが、その速度の差異は酢酸

ナトリウムを添加した時のように小さくはならなかった。



第４－１２図　酢酸と硫酸ナトリウムによる染浴での
繭層部位による染色速度の相違

４．結　　言

本章においては、前章において明らかになった、絹繊維固有の差異や養蚕から始まる各工程における諸条件の僅かな差異によって生じる染料吸着量の違いが、染浴のｐＨを変化させたり、酢酸の他に塩酸で染浴のｐＨを調整したり、また、酢酸ナトリウムや硫酸ナトリウムの無機塩を染浴に添加することによって、どのような影響を受けるのかを、第２章で試作した二つの装置を用いて測定した。

その結果、染浴ｐＨを上げたり、ｐＨ調整剤を酢酸から塩酸にかえたり、また酢酸酸性浴へ硫酸ナトリウムを添加することによって、染色速度は小さくなるが、染色速度の異なる繊維間の速度の差はそのまま残ることがわかった。

しかし、酢酸酸性浴に酢酸ナトリウムを添加すると、絹繊維の酸性染料の吸着速度は少し小さくなるが、蚕品種間や繭層部位間、またロート油浸漬処理絹繊維と未処理の絹繊維間にあった、染色速度の差異は見られなくなり、どの試料絹繊維の染色速度もほぼ同じ大きさの値になることがわかった。

このように、本章では染浴条件の違いが絹繊維の染色速度におよぼす影響も、第２章で試作した二つの等温初期染色速度測定装置で測定可能な事を明らかにした。

文　　献

1) 皆川　基：絹の科学，関西衣生活研究会（大阪），p.122（1981）

2) 中嶋哲生，奥田　勇，清水慶昭，四方正義，木村光雄：ミクロプローゼルを用いた初期染色速度の測定に影響を及ぼす諸条件について，光華女短大研究紀要，25，25（1987）

3) 加藤　弘：絹繊維の加工技術とその応用，繊維研究社（東京），p.81(1987)

4) 中嶋哲生，清水慶昭，木村光雄：酸性染料による絹の染色に及ぼすｐＨ調節剤の影響，日蚕雑，58，216（1989）

5) 矢部章彦，林　雅子：染色概説，光生館（東京），p.144（1973）

6) 加藤　弘：絹繊維の加工技術とその応用，繊維研究社（東京），p.94（1987）

7) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄，皆川　基：絹に対する均染型酸性染料による染色速度に及ぼす酢酸ナトリウムの影響，日蚕雑，58，印刷中

8) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄：蚕品種による酸性染料の染色性の相違，日蚕雑，56，422（1987）

9) 中嶋哲生，清水慶昭，四方正義，木村光雄：絹の酸性染料による染色性の繭層部位間の相違，日蚕雑，57，114（1988）

10) Tetsuo Nakajima,Yoshiaki Shimizu,Masayoshi Shikata and Mitsuo Kimura;Influence of Turkey Red Oil on the Dyeing Properties of Silk with Acid Dye,J.Sericult.Sci.Japan,58,20 (1989)

第５章　結　　論

１．本研究の概要

絹の染着機構についての理論的な解明には、古くは、Knechtの染料陰イオンと絹繊維の陽荷電座席間の結合についての研究、Gleysteen らのフィブロインに対する、 HCLおよびKOH の結合に関する研究、Kortschagin らの直接染料の吸着量を求めた研究、菱山らのクロム媒染に関する一連の研究などが見られ、最近では、Virnikらのジクロルトリアジン染料との反応に関する報告、Bakkerらの触媒を使用した反応染料の研究、加藤の塩酸の吸着や酸性染料の吸着と拡散についての報告、皆川の酸性染料・反応染料・天然染料による染色性についての研究、三石らの直接染料の染着機構や酸性染料の混合染色に関する研究、加古らのスチレングラフト絹繊維に対する各種染料による染色性についての報告、清水らの反応染料・分散染料の染着機構に関する研究、道明らの酸性染料による染着機構に関する研究などが見られる。

これらの研究は、そのほとんどが、絹繊維と各種染料の染着機構を吸着等温線から得られる情報をもとに、熱力学的手法を用いて平衡論的に解明しようと、試みられたものである。

一方、各種繊維の染色性の検討には、染色過程における両者の関係を動的に捉える速度論の立場からの方法もある。実際の染色では平衡に達するまで染色を続けるということはまれであり、平衡論的な検討同様、またはそれ以上に染色の初期過程における速度論的な検討が、染めむらの原因の一つとなる染料の均染性や浸透性と関連して、非常に重要であることを多くの研究者が認めている。

しかし、絹繊維の場合、他の繊維に比べ比較的染色速度が速く、染めむらの発生しやすいことが欠点の一つであるといわれておりながら、太さや断面形態が不均一で数学的取り扱いが困難なことや、従来他の繊維の染色速度の研究で行われている30分、１時間のオーダーでの測定では、平衡論的な検討になるなどの理由からほとんど研究されておらず、わずかに、加藤がフィブロインテグスを用いて、酸性染料の浸透距離を顕微分光光度計で測定し、拡散係数と同じディメンジョン［$L^2\ T^{-1}$］を持つ浸透係数を導き、染色初期にお

ける染料分子の繊維内部への拡散・浸透の情報を得るのに有効な方法であることを報告しているにすぎない。

従来、他繊維の染色速度を求める方法としては、一定時間毎に被染物を取り出し、吸着された染料を適当な溶剤で抽出しそれを比色定量したり、ミクロトームで繊維断面の切片を作製し直接的に透過率を測定し濃度分布を得る方法、逆に染浴を一定時間毎に取り出し残浴を比色定量することから吸着量を求める方法、また細長く切ったフィルムをガラス棒に巻きつけ染浴に入れ、一定時間染色後引き上げ巻きつけられたフィルムをほどき、各層の吸光度を測定して染着量を求める方法等が行われている。しかし、これらの方法は連続的でなかったり、結果を得るまでに相当な時間を要したりする。

そこで、本研究では染色全体の速度を直接かつ連続的に、リアルタイムで測定できる装置として、パーソナルコンピューターと連動させた可視分光光度計にミクロフローセルを取り付け、染色開始と同時に刻々と濃度変化する染液を定流量ポンプを用いて循環させ、染浴濃度を連続比色測定することにより、絹繊維への酸性染料の吸着量を求めるタイプのものと、上記分光光度計に電子冷熱式恒温セルホールダーを取り付け、一般的な光路長10㎜の角吸収セル内で染色を行い、染色開始から連続的に染浴濃度を比色し、同様に絹繊維への酸性染料の吸着量を求め、染料の均染性や浸透性と関連する等温初期染色速度を測定する二つのタイプのものを試作し、それら装置の測定条件の検討を行うこととした。また、これら二つの装置と、広く染色性の研究に使用される均染型の酸性染料とを用い、各製造工程における処理条件を変化させた絹繊維の初期における染料吸着量の測定および染浴条件を変化させての絹繊維の初期における染料吸着量の測定を試みた。

本研究は全５章より構成されている。

第１章は緒論であり、酸性染料と他の染料による絹繊維の染色の研究の現状と本研究の目的およびその概要を述べた。

第２章においては、二つのタイプの等温初期染色速度測定装置の試作とその測定条件に関する研究であり、第１節ではまず試作染色速度測定装置（Ａ，Ｂ型）の構造および各装置の特徴を記し、続いて第２節では各装置での種々の測定条件が初期染色速度におよぼす影響について検討した。

第３章では、養蚕から始まる絹繊維製品製造工程のうち、養蚕・製糸・製織・精練・精練後の各工程で処理条件の異なる試料を作製し、各試料について、均染型の酸性染料 C.I. Acid Orange 7（略号 O RⅡ）の等温初期染色速度を、第２章において検討を加えた二つ

の測定装置を用いて測定した。また常法による等温吸着平衡の測定も行い、それぞれから得られた結果を合わせて比較考察した。

すなわち、蚕品種の違い、繭層部位の違いおよび繰糸方法の違いによる、絹繊維の染料吸着量について、まず検討を加えた。次いで、揚返し油剤や下漬剤として古来より広く用いられてきているロート油による、絹繊維のＯＲⅡ吸着量を測定および検討した。また、このロート油中の如何なる成分が、主に影響しているのかを知るために、ロート油の原料であるヒマシ油の主成分、リシノール酸の硫酸化物に浸漬した絹繊維のＯＲⅡの吸着量についても検討した。また、撚糸時や製織時に絹繊維にかかる張力を想定し、万能引張試験機を用いて伸長した絹繊維の、ＯＲⅡの吸着量測定を行った。更に、精練剤の違いが染料吸着量におよぼす影響を検討するため、４種類の異なった精練剤およびわせ藁灰汁を用いて精練を行い、得られた絹繊維のＯＲⅡ吸着量について検討を加えた。また、太陽光に曝された絹繊維の染料吸着量も測定した。

第４章においては、第２章において検討を加えた二つの染色速度の測定装置を用いて、染浴のｐＨの違いやｐＨ調節剤の種類、および無機塩の染浴への添加等の染浴条件の違いが、染色の初期における染料の吸着速度におよぼす影響を検討した。

２．本研究における成果

まず、前述したように、絹繊維の染色の初期における吸着挙動を定量的に捉える目的で二つの測定装置を試作した。一つは、パーソナルコンピューターと連動させた可視分光光度計に取り付けたミクロフローセルに、染色が進むに伴い濃度変化する染液（残浴）を定流量ポンプで循環させ、その吸光度変化から絹繊維への酸性染料の吸着量を求めようとする装置（Ａ型）であり、いま一つは、ミクロフローセルの代わりに、電子冷熱式恒温セルホールダーを取り付け、一般に使用される光路長10㎜の角型吸収セルを用いて、その中で染色を行いＡ型の測定装置の場合と同様に、染色の進行に伴なって起こる染液の濃度変化を求め、絹繊維への吸着量を求めようとする装置（Ｂ型）である。

これら装置の測定条件について検討した結果、ミクロフローセルを用いたＡ型の場合は送液遅れによるデータ補正やフローセル内への気泡の混入によるデータの乱れなどの欠点が観察されたが、染色槽に戻される染液は非常に僅かなもの(3.65ml/min)であり、フローセルを用いた染色速度測定装置によくみられる欠点である染浴濃度・温度への影響はみら

れなかった。一方、角吸収セルを用いたＢ型の場合はそれらの欠点は解決され、試料・染浴とも僅かで済むという利点はあるが、浴比の設定範囲がある程度制限されるなどの、また新たな短所が観察された。

しかし、染浴温度・染浴ｐＨ・染浴濃度・浴比・染浴撹拌速度などの測定条件を変化させ、初期染色速度におよぼす影響について検討した結果は、どちらの装置を用いても同様の傾向がみられ、染浴温度や小さい浴比は、Ｋ値に影響をおよぼしたが、染浴濃度およびｐＨも３～４の場合はそれほど大きな影響をおよぼさなかった。更に、染浴の撹拌速度も本研究で設定した範囲内では、大きな影響をおよぼさなかった。

また、どの測定項目においても、秒単位での絹繊維への染料の吸着挙動を定量的に、リアルタイムで測定可能なことがわかり、酸性染料の絹繊維への吸着は、染色開始と同時に速やかに起こり、ほぼ10分位で飽和吸着量近くまで達することが明らかになった。

更に、得られた染色速度曲線から各測定時間における吸着量の飽和吸着量に対する比を求め、時間の平方根との関係を求めてみると、染色の初期において直線関係を与えることがわかった。この直線の傾きは、染料分子が絹繊維の非晶領域内へ侵入していく様子を示しているものと考えられるため、この直線の勾配を数値化することは、染色の初期過程における染料と繊維の動的関係を推測するのに有効な手法であると思われる。

以下に、養蚕から始まる絹繊維製品製造工程のうち、養蚕・製糸・製織・精練・精練後の各工程で、処理条件の異なる試料を作製し、各試料について、酸性染料 C.I.Acid Orange 7 （略号 ＯＲⅡ）の等温初期染色速度を、第２章で検討した二つの測定装置を用いて測定し、また常法による等温吸着平衡の測定も行い、それぞれから得られた成果を合わせて述べる。

まず、蚕品種が異なることによって、等温初期染色速度にも飽和吸着量にも、差異が認められ、それぞれの蚕品種によって非晶領域構造が若干異なっていることが判った。また交雑によっても異なった結果を与えるが、これらには交雑の際の雄の形質と雌の形質がそれぞれの交雑種の非晶領域構造の配向と大きさに強く関与してくるようであった。

次いで、繭層部位間における染色性の違いでは、飽和吸着量は外層部から内層部になるに従い小さくなり、等温初期染色速度は外層が一番大きく、中層と内層ではほとんど差が見られなかった。すなわち、絹繊維は繭の内層部にいくほど結晶化度が高くなるという、繭層部位ごとの物性試験の結果が示すのと同様の傾向が、染色性の結果からも見られた。

更に、繰糸方法の違いによる染色性への影響では、座繰繰糸で得られた絹繊維は、多条

繰糸で得られた絹繊維よりも飽和吸着量・等温初期染色速度共に僅かに小さかった。これは、多条繰糸より座繰繰糸の方が、繰糸速度が早くまた繰糸湯温度も高いために、結晶領域の僅かな増加が起こったためと理解した。

また、ロート油および硫酸化リシノール酸の染色性への影響では、生糸時にロート油および硫酸化リシノール酸溶液に浸漬された絹繊維に対する飽和吸着量・等温初期染色速度は、共に対照絹繊維との差異が認められ小さな値となった。このことから、ロート油および硫酸化リシノール酸は精練後も絹繊維の非晶領域中に僅かに残留し、ロート油や硫酸化リシノール酸が酸性染料同様アニオン性であるために酸性染料の吸着を阻害しているのではないかと推測した。

そして、弾性限界点以上に伸長された絹繊維の飽和吸着量は、僅かではあるが未伸長の絹繊維に比べて大きく、等温初期染色速度は小さかった。これは、伸長されることにより、絹繊維は微細構造に変化を受けるが、その変化は繊維表面と内部では様子が異なるためと解釈した。

更に、精練剤の違いによる染色性の差異では、４種類の異なった精練剤及びわせ藁灰汁を用いて精練を行い、得られた絹繊維のＯＲⅡ吸着量の変化を測定した。その結果、精練剤の種類により、飽和吸着量にも等温初期染色速度にも差異が認められ、ケイ酸塩で精練された絹繊維は炭酸塩で精練された絹繊維より等温初期染色速度が大きかった。また、わせ藁灰汁で精練した絹繊維の熱力学的パラメーターの値は、藁灰汁に含まれる成分のほとんどがSiO_2とK_2Oであるためか、ケイ酸カリウムで精練した場合のそれに比較的類似していた。

最後に、太陽光に曝された絹繊維の染料吸着量の変化では、塩基性染料の吸着量の減少の原因として、酸性アミノ酸の分解が報告されているが、塩基性アミノ酸も同様に一部、分解にまで至っているのか、伸長した絹繊維の場合とは逆に、飽和吸着量は小さくなり、等温初期染色速度は対照区に比較して僅かに大きかった。

これらの結果、第２章で試作した二つの初期染色速度測定装置はどちらも、絹繊維が固有に持つ差異や製造工程中の処理の差異による、染料吸着料の違いを補捉することが出来ることが明らかになった。

一方、染浴のｐＨを変化させたり、酢酸の他に塩酸で染浴のｐＨを調整したり、また、酢酸ナトリウムや硫酸ナトリウムの無機塩を染浴に添加するなどの染浴条件を設定し、第２章で試作した二つの装置を用いて初期染色速度の測定を行った結果、染浴ｐＨを上げた

り、ｐＨ調整剤を酢酸から塩酸にかえたり、また酢酸酸性浴へ硫酸ナトリウムを添加することによって、染色速度は小さくなるが、前述した染色速度の異なる繊維間の速度の差はそのまま残ることがわかった。

しかし、酢酸酸性浴に酢酸ナトリウムを添加すると、絹繊維の酸性染料の吸着速度は少し小さくなるが、蚕品種間や繭層部位間、またロート油浸漬処理絹繊維と未処理の絹繊維間にあった、染色速度の差異は見られなくなり、どの試料絹繊維の染色速度もほぼ同じ大きさの値になることがわかった。

このように、染浴条件の違いが絹繊維の染色速度におよぼす影響も、試作した二つの等温初期染色速度測定装置で測定可能な事が明らかになった。

これらのことより、本研究で試作したこれら二つの等温初期染色速度測定装置は、絶対値は求まらないまでも、繊維側に起因する染色速度の差異および染浴条件による染色速度の差異のどちらの測定も可能であり、均染性や浸透性と深く関連する染色初期における染料分子の挙動を推測するのに、非常に有用な情報を提供する測定装置であることが明かとなった。

３．今後の方向と課題

以上のように、本研究では、従来ほとんど行われていなかった、絹の初期における染色速度を測定する装置を試作し、絹繊維自体の持つ差異による染色速度の違いおよび染浴条件の差異による染色速度の違いについて、種々条件を設定して比較検討してきた。

しかし、用いた酸性染料は分子量の小さい均染型のC.I.Acid Orange 7 一種類であるため、今後分子量の大きな酸性染料についても検討を加える必要がある。

また、ファッションは今後ますます多様化し、絹繊維も他の繊維と混用されることが増えるものと思われる。従って、酸性染料以外の部属の染料についても、同様に検討を加えておく必要があるものと考えられる。

更に、今回得た染色速度に関する数値（Ｋ値・α値）は、ディメンジョンを持たなかったが、今後数学的解析を進めディメンジョンを与える必要があると思われる。

謝　　辞

本研究をまとめるにあたり、終始、誠に御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました大阪市立大学生活科学部皆川　基教授、ならびに本研究の発端を開いて頂きました三重大学教育学部木村光雄教授、また、本研究を行うにあたり、研究環境の整備に御高配を賜りました光華女子短期大学森　昇教授に謹んで感謝申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、全面的な御支援と御指導を頂きました滋賀県立短期大学清水慶昭助教授、さらに、研究に対する姿勢を、終始御教授賜りました恩師、四方正義元京都工芸繊維大学繊維学部教授に深く感謝申し上げます。

そして、本研究を行うにあたり、プログラムの開発や実験の一部を担当頂いた富士紡績株式会社小山工場奥田　勇氏に心より感謝申し上げます。